

TDK dolgozat

Periodikus jelenségek áramlásos reaktorokban

Galanics Kitti Csenge

másodéves kémia alapszakos hallgató

Témavezető: Dr. Szalai István



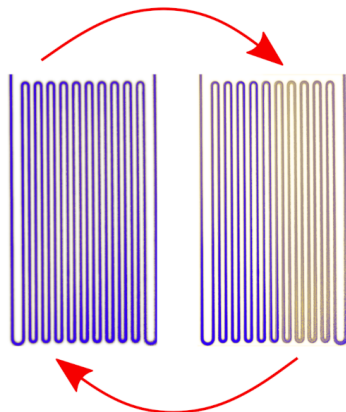
ELTE Természettudományi Kar

Kémiai Intézet

A dolgozat lezárása: 2022. november 10.

Tartalmi összefoglaló

Az áramlásos kémiát, ami azt jelenti, hogy egy reakciót a reaktánsok folyamatos betáplálása mellett jellemzően egy csőreaktorban hajtunk végre, napjainkban egyre növekvő érdeklődés övezi. A kutató-fejlesztő munka elsősorban a szintetikus és analitikai kémiai alkalmazásokat célozza meg.



Munkám során arra kerestem a választ, hogy miként viselkednek az autokatalitikus kinetikájú reakciók áramlásos reaktorokban. Jól kevert nyitott reaktorokban ezek a reakciók, különösen további kémiai folyamatokkal kibővítvé, olyan érdekes dinamikai jelenségeket produkálnak mint a bistabilitás, az oszcilláció és a káosz. A folyamatos csőreaktorbeli viselkedésük azonban kevésbé ismert. Kísérleteim során négy különböző autokatalitikus kémiai rendszerben is hasonló jellegű periodikus jelenségeket figyeltem meg csőreaktorokban. A kísérleteket üvegből készült 1 mm átmérőjű csatornát tartalmazó reaktorban végeztem el. Az alkalmazott áramlási sebességeknél a Reynolds-szám kicsi (< 150), a Peclet-szám pedig nagy (> 1000), azaz az áramlás lamináris jellegű és a diffúzió szerepe csekély. A reaktorok teljes hosszára jellemző átlagos tartózkodási idő 10-160 s. A megfigyelt jelenségek kialakulását az autokatalízis által szolgáltatott pozitív és az áramlás által hozzáadott negatív visszacsatolás összjátékával magyaráztam. Azt is megmutattam, hogy a pumpák okozta periodikus áramlási egyenetlenségek a kémiai rendszer gerjeszthetősége révén jelentősen felerősödhetnek, ami szintén periodikus viselkedést eredményezhet. Ellenőrző kísérletek végeztem nem autokatalitikus kinetikájú reakciót, valamint három különböző pumpatípust használva. A kísérleti eredmények kapcsán számos nyitott kérdés vár még megválaszolásra, ezek közül az egyik legérdekesebbnek a megfigyelt jelenségek modellezését tartom.

Tartalomjegyzék

Jelölések jegyzéke	3
1. Bevezetés	4
2. Irodalmi összefoglaló	5
2.1. Autokatalízis, bistabilitás és oszcilláció	5
2.2. A kísérletekben használt reakciók	10
2.3. Áramlásos reaktorok és áramlásos kémia	13
2.4. Autokatalitikus reakció lamináris áramlásos reaktorokban	14
3. Kísérleti módszerek	17
4. Eredmények és értékelésük	22
4.1. Bromátion-szulfition reakció	22
4.2. Bromátion–[hexaciano-ferrát(II)] reakció	27
4.3. Jodátion-szulfition reakció	28
4.4. Klorition-tetraciónation reakció	30
4.5. Formaldehid-szulfition reakció	31
5. Következtetések	37
6. Köszönetnyilvánítás	38
Irodalomjegyzék	38
7. Függelék	42

Jelölések jegyzéke

BF-reakció	bromátion–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakció
BS-reakció	bromátion–szulfition reakció
BSF-reakció	bromátion–szulfition–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakció
BZ-reakció	Belouszov–Zsabotyinszkij-reakció
c	anyagmennyiség-koncentráció
c_0	betáplálási anyagmennyiség-koncentráció
CSTR	folyamatos, kevert tartályreaktor
CT-reakció	klorit ion–tetratation reakció
D	diffúziós együttható
F állapot	a folyamatos reaktor elegyének olyan stacionárius állapota, ahol $\xi \sim 0$
FS-reakció	formaldehid–szulfition reakció
IS-reakció	jodátion–szulfition reakció
HPS-reakció	hidrogén-peroxid–szulfition reakció
HPSF-reakció	hidrogén-peroxid–szulfition–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakció
k_i	az i -edik reakció sebességi állandója
M	mol/dm ³
RD	reakció-diffúzió
t	idő
T	periódusidő
T állapot	a folyamatos reaktor elegyének olyan stacionárius állapota, ahol $\xi \sim 1$
$[X]$	az X anyag anyagmennyiség-koncentrációja
$[X]_0$	az X anyag betáplálási anyagmennyiség-koncentrációja
v	reakciósebesség
V	térfogat
v_0	térfogatáram-sebesség [L ³ T ⁻¹]
τ	átlagos tartózkodási idő a folyamatos reaktorban
ξ	reakcióextenzitás
θ	hőmérséklet (°C)
u	áramlási sebesség [LT ⁻¹]

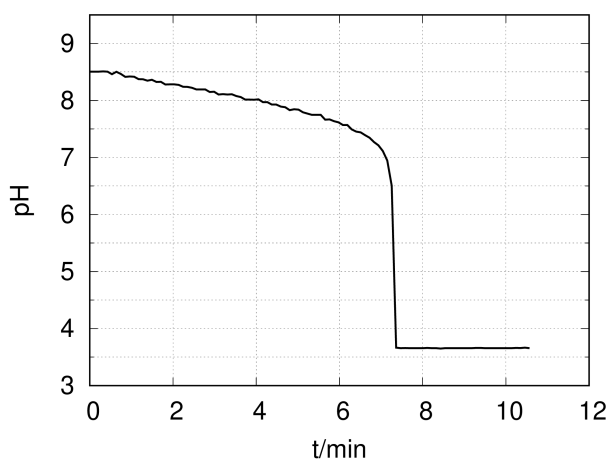
1. Bevezetés

Annak megértése, hogy egyszerű elemek összjátéka miként eredményezheti komplex viselkedés kialakulását izgalmas kihívást jelent számos tudományterület művelői számára. Reagáló kémiai rendszerekben egyensúlytól távoli körülmények között a komplex viselkedés makroszkopikus szinten megfigyelhető időbeli és térbeli periodicitás formájában is megjelenhet. Ennek vizsgálata nem csupán elméleti szempontból érdekes, hiszen az élővilág biokémiai folyamatai is hasonló rendezettséget eredményeznek, ami elengedhetetlen a szabályozott életműködéshez. A komplex viselkedést mutató kémiai rendszerek vizsgálatában fontos szerepet játszanak a folyamatos üzemmódú reaktorok, ahol friss reagensek betáplálásával fenntartható a nemegyensúlyi állapot. Leggyakrabban folyamatos jól kevert reaktorokat (CSTR) szokás használni, amelyekben gazdag dinamikai viselkedés alakulhat ki: multistabilitás, oszcilláció, gerjeszthetőség és káosz. Bár a folyamatos csőreaktorok használata nem számít újdonságnak, jóval kevésbé ismert, hogy ezekben mit eredményezhet a komplex kinetika és az áramlás összjátéka. Többek között a mikroreaktorok elterjedése okán az áramlásos kémia mára egy széleskörűen vizsgált kutatási területté vált. Munkánk kezdetén azt a célt tűztük, hogy feltérképezzük oszcilláló kémiai reakciók dinamikai viselkedését folyamatos csőreaktorban. Első lépésként azonban egyszerű autokatalitikus reakciókkal végeztünk kísérleteket. Meglepetésünkre, izgalmas periodikus jelenségeket figyeltünk meg, bár ezek a reakciók ilyeneket nem produkálnak jól kevert reaktorokban. Több reakciót is megvizsgáltunk különböző pumpákat és reaktorokat használva, azért, hogy lássuk általános vagy egyedi jelenséggel állunk szemben és, hogy megértsük az áramlás szerepét. Ez azért is fontos volt, mert az irodalomban nem találtunk utalást hasonló megfigyelésre. Kezdetben azt sem lehetett elvetni, hogy valamiféle kísérleti műtermék amit látunk. Az elvégzett nagyszámú kísérlet arról győzt meg minket, hogy az áramlás és az autokatalitikus kinetika együttesen hozzák létre a kísérletekben megfigyelt meglepő viselkedést. Dolgozatomban azokat a kísérleteket mutatom be, amelyek reményem szerint meggyőzik az olvasót arról, hogy érdekesek és újak az általunk megfigyelt jelenségek.

2. Irodalmi összefoglaló

2.1. Autokatalízis, bistabilitás és oszcilláció

A kémiai folyamatok időbeli viselkedését vizsgálva, egyes reakcióknál azt lehet megfigyelni, hogy kezdetben a termékek koncentrációja lassan változik, de egy bizonyos idő eltelte után (ezt szokás indukciós periódusnak nevezni) a reakció felgyorsul, majd végül fokozatosan lelassulva éri el az egyensúlyi állapotot. Ezt a jelenséget, az autokatalízist az 1. ábrán mutatom be a hidrogén-peroxid–szulfition (HPS) reakció példáján. Ebben a reakcióban a reakcióelegy kezdeti pH-ja 8,5 körüli ez lassan csökken néhány percre majd az tapasztaljuk, hogy 4-es pH alá esik le hirtelen. Ez a kinetikai jelenség az élővilág biokémiai folyamataiban is jelen van,



1. ábra. Autokatalízis (hidrogén-peroxid–szulfition reakció). A kísérleti paraméterek: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 21 \text{ mM}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 14 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 2 \text{ mM}$, $\tau = 500 \text{ s}$, $\theta = 25^\circ \text{C}$

egyes feltételezések szerint az autokatalitikus reakciók fontos szerepet játszhattak a földi élet kialakulásában.[1] A formóz-reakciót, amelyben az élővilág számára fontos építőelemek, cukrok keletkeznek autokatalitikus módon, 1861-ben írta le Alexander Butlerov orosz kémikus.[2]

Formálisan a következő egyenlettel írhatunk le egy autokatalitikus reakciót:



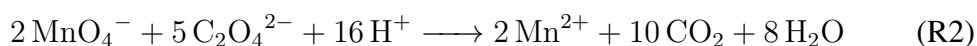
A reakcióhoz rendelhető sebességi egyenletben a termék valamilyen pozitív hatványkitevővel jelenik meg:

$$v_1 = k_1[\text{A}][\text{B}] + k_1'[\text{A}][\text{B}][\text{C}]^n \quad (1)$$

ahol $n > 0$.

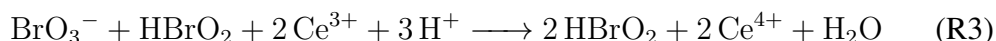
Az autokatalízis a kémiai visszacsatolások egyik példája. Kémiai visszacsatoláson olyan kinetikai hatást értünk, amelynek során a kémiai reakció termékei visszahatnak a termékképződés sebességére. Amikor ez a hatás gyorsító, akkor pozitív visszacsatolástól, ellenkező estében pedig negatív visszacsatolásról beszélünk.

Az autokatalitikus reakciók mechanizmusáról és különböző megjelenési formáiról részletes összefoglalás olvasható Bissette és Flecher[2] valamint Semenov és munkatársai cikkében.[3] A továbbiakban néhány érdekes példát mutatok be. A szerves kémiai reakciók közül az egyik legrégebben tanulmányozott autokatalitikus reakció a permanganát-ion–oxálsav reakció. Erről a reakcióról jól ismert, hogy a reakcióban keletkező mangán(II)-ionok autokatalitikus hatást fejtenek ki.

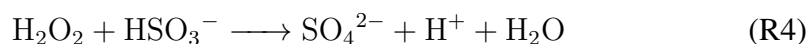


Ezt a reakciót az analitikai kémiában is használják: a permanganometriás titrálások során azért, hogy a reakció indukciós periódus nélkül elinduljon a titrálás előtt egy kis mennyiségű mangán(II)-sót adunk az oldathoz.

Az autokatalitikus reakciók alapvető építőelemei azoknak a nemegyensúlyi rendszereknek amelyek periodikus viselkedést mutatnak. Az ilyen rendszerek legismertebb példája Belouszov–Zsabotyinszkij-reakció (BZ-reakció). Ez a reakció bromácion több lépéses redukcióján alapul. A leggyakrabban alkalmazott redukálószer (szubsztrátum) a malonsav. A reakció, még az alkalmazott erősen savas közegben is, lassan megy végbe. Katalizátor alkalmazásával, ami például lehet cérium(IV), a reakció jelentősen felgyorsul. Az így összeállított reakció-elegy megfelelő körülmények között hosszan tartó periodikus színváltozást mutat.[4] A reakció során a brómosav autokatalitikus hatást fejt ki, amely az alábbi egyenlettel írható le:



Munkám során hidrogénion és hidroxidion autokatalitikus reakciókkal foglalkoztam. A kísérleteimben használt reakciókat a későbbiekben mutatom majd be részletesebben. Ebbe a csoportba tartozik a HPS-reakció is, amelynek során tapasztalt pH-idő görbét az 1. ábrán mutattam be. A hidrogénion termelő folyamat a következő egyenlettel írható le:[5]

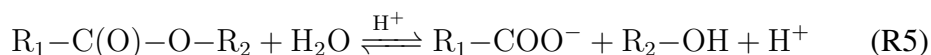


Az ehhez tartozó kísérletileg mért sebességi egyenlet az alábbi formában adható meg:

$$v_4 = k_4[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HSO}_3^-] + k'_4[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HSO}_3^-][\text{H}^+] \quad (2)$$

Ebben az egyenletben a második tag utal az autokatalitikus viselkedésre. A hidrogénion autokatalitikus reakciókra épülő dinamikai rendszerekben a nemlineáris jelenségek szinte teljes palettáját (időbeli és térbeli periodikus jelenségek) meg lehet figyelni kísérletekben is.[6, 7]

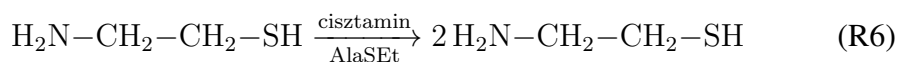
A szerves kémiában, a már korábban említett formóz-reakció mellett, az észterek savkatalizált hidrolízise szolgáltat számos jól ismert példát az autokatalízis jelenségére.[3]



Az autokatalitikus hatás szempontjából meghatározó a reakció során keletkező sav erőssége. Ezért ebből a szempontból különösen érdekes a szulfonsav-észterek hidrolízise.

Kevésbé gyakori a hidroxidion autokatalitikus észterhidrolízis, ennek legismertebb példája a peptidkémiaiában gyakran használt fluorofenil-metoxi-karbonil-védőcsoportok (Fmoc) eltávolítása. Ebben a csoportba tartozik továbbá a kísérleteimben használt formaldehid-szulfition (FS) reakció is, ennek mechanizmusát a későbbiekben részletesen tárgyalom.

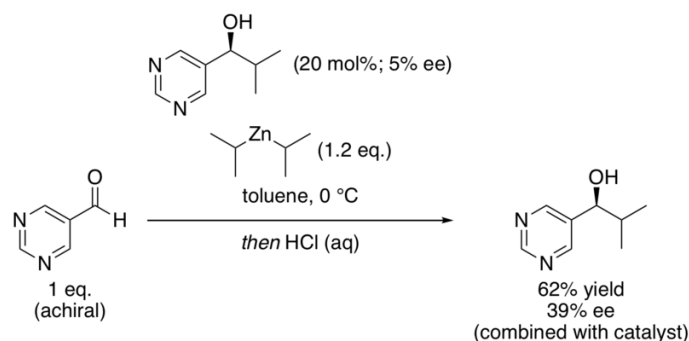
Semenov és munkatársai az elmúlt években több kénorganikus kémián alapuló reakcióban autokatalitikus hatást mutattak ki. Például egyes aminosav-észterek és a cisztamin közötti reakcióban a ciszteamin keletkezik ilyen módon:[8]



ahol a AlaSEt az L-alanin-etil-tioésztert jelöli. Ezek a reakciók megfelelő körülmények között periodikus viselkedést (oszcillációt) mutatnak.

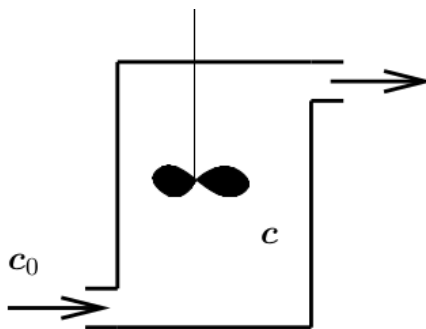
Közismert tény, hogy a földi élővilágban fontos szerepet játszó királis szerves molekulák közül a D-szénhidrátok és az L-aminosavak jóval nagyobb mennyiségben vannak jelen mint a tükörképi párjaik. Ennek a jelenségnek a magyarázata a mai napig tudományos viták tárgyát képezi. Kenso Soai japán kutató több mint 20 évvel ezelőtt megmutatta,[9] hogy egyes aldehidek és megfelelő cink tartalmú szerves reagensek között lezajló reakcióban keletkező királis alkoholok közül szinte kizárólag csak az egyik enantiomer keletkezik, amennyiben azt már kis mennyiségben a kiinduláskor hozzáadták a reakcióelegyhez (2. ábra). Ez a jelenség az aszimmetrikus autokatalízis elnevezést kapta az irodalomban.

A felsorolt néhány szervetlen és szerves kémiai példával azt igyekeztem bemutatni, hogy az autokatalízis egyáltalán nem tekinthető ritka és különleges kinetikai jelenségnek. Az autokatalitikus reakciók vizsgálata, különösen amikor ezek további fizikai-kémiai folyamatokkal (diffúzió, áramlás, egyéb kémiai reakciók) kapcsolódnak össze, újabb és újabb érdekes jelenségek felfedezéséhez vezetett el az elmúlt évtizedekben.[2–4, 6]



2. ábra. Aszimmetrikus autokatalízis a pirimidin-5-karbaldehid és diizopropilcink reakciójában.[10] A kép forrása: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Soai_reaction_scheme.png

Az egyensúlytól távoli körülmények biztosításának egyik lehetséges módja, különböző nyitott, azaz folyamatos működésű reaktorok használata. A folyamatos, kevert tartályreaktor (Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR) egy folyamatos működésű üstreaktor, amelybe a reagáló anyagokat folyamatosan betápláljuk, és biztosítjuk a reakcióelegy feleslegének eltávoztát, azaz a reakcióelegy térfogata állandó marad (3. ábra).



3. ábra. Folyamatos kevert tartályreaktor vázlatos rajza. Az ábrán c_0 jelöli a koncentrációkat a betáplálási áramban, c pedig a reaktorbeli koncentrációkat.

Ideális keveredést és termosztálás feltételezve a reaktorban a reakcióelegy összetételét és hőmérsékletét mindenhol azonosnak tekinthetjük. Egy CSTR megfelelő eszköz arra a célra, hogy kémiai rendszerek viselkedését tanulmányozzuk egyensúlytól távoli körülmények között. A reaktorban az elegy összetételének

változását a következő egyenlettel írjuk le:

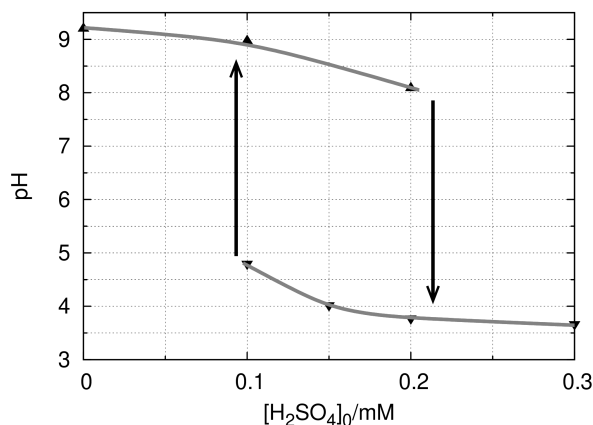
$$\dot{c} = f(c, k_1, k_2 \dots k_n) + \frac{1}{\tau}(c_0 - c) \quad (3)$$

ahol, c_0 és c a betáplálási áramban lévő és a reaktortérbeli koncentrációk, $f(c, k_1, k_2 \dots k_n)$ a reakciók kinetikáját a leíró tag, τ pedig az átlagos tartózkodási idő. Ideális keverést feltételezve az átlagos tartózkodási idő a következő módon számítható ki:

$$\tau = \frac{V_r}{v_0} \quad (4)$$

ahol, V_r a reaktor térfogata, v_0 a betáplálási térfogatáram-sebesség.

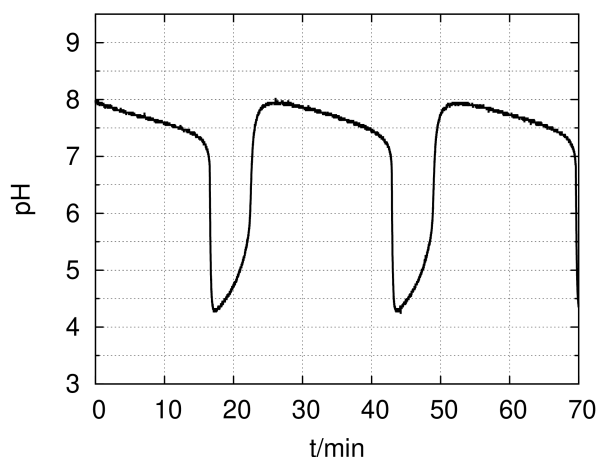
Autokatalitikus kinetikájú reakciót CSTR-ben végrehajtva, bistabilitás kialakulása figyelhető meg. A CSTR elegyének összetétele alapján két egymástól lényegesen eltérő állapotot kialakulása figyelhető meg. Az egyik állapotban a reakció előrehaladása kis mértékű, azaz tartálybeli elegy összetétele hasonló a betáplálási folyadékáram összetételére. A példaként bemutatott HPS reakcióban ez a nagy pH-jú állapot (4. ábra). Ezt szokás áramlási (F) állapotnak nevezni. A másik állapotban a reakció előrehaladása nagy mértékű, azaz tartálybeli elegy összetétele hasonló ahhoz az egyensúlyi összetételhez ami egy zárt reaktorban kialakulna az adott körülmények között. Ezt termodinamikai (T) állapotnak szokás nevezni. A 4. ábrán ez a kis pH-jú állapot.



4. ábra. Bistabilitás CSTR-ben (hidrogén-peroxid–szulfition reakció). A fekete háromszögek a mért adatokat jelzik. A kísérleti paraméterek: $[H_2O_2]_0 = 21$ mM, $[SO_3^{2-}]_0 = 14$ mM, $\tau = 500$ s, $\theta = 25$ °C (forrás: Dr. Szalai István MTA doktori értekezés, a szerző engedélyével)

Egy megfelelő kinetikájú negatív visszacsatolást adó reakció hozzáadásával a bistabilitást mutató rendszerek oszcillálóvá alakíthatók. Ezt szemlélteti az

5. ábrán bemutatott pH-oszcilláció a hidrogén-peroxid–szulfition–[hexaciano-ferrát(II)]-ion (HPSF) reakció esetében. A hidrogénion autokatalitikus reakci-



5. ábra. Csillapítatlan pH-oszcilláció CSTR-ben (hidrogén-peroxid–szulfition–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakció). A CSTR kísérletek paramétereit: $[H_2O_2]_0 = 21 \text{ mM}$, $[SO_3^{2-}]_0 = 14 \text{ mM}$, $[K_4Fe(CN)_6]_0 = 2,0 \text{ mM}$, $[H_2SO_4]_0 = 0,3 \text{ mM}$, $\tau = 500 \text{ s}$, $\theta = 25^\circ \text{C}$ (forrás: Dr. Szalai István MTA doktori értekezés, a szerző engedélyével)

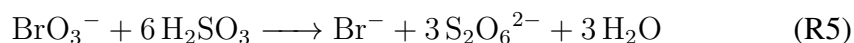
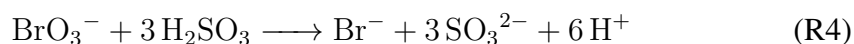
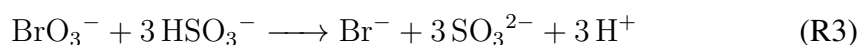
ókból ilyen módon, azaz hidrogénion-eltávolító reakció hozzákapcsolásával, számos pH-oszcillátort állítottak elő az elmúlt évtizedekben.[7, 11]

2.2. A kísérletekben használt reakciók

Kísérleteimben hidrogénion és hidroxidion autokatalitikus reakciókat használtam. A jelenségek értelmezéséhez ellenőrző kísérleteket végeztem egy hidrogénion fogyasztó reakció segítségével. A bromátion–szulfition (BS) és a jodátion–szulfition (IS) reakciók az órareakciók klasszikus példái,[12] amelyek nem puffertelt közegben az elegy pH-jának hirtelen csökkenése figyelhető meg. A klorit-tetratation (CT) reakció az egyik leggyakrabban alkalmazott reakció térben terjedő autokatalitikus kémiai frontok vizsgálata során.[13, 14] A formaldehid–szulfition (FS) reakció vizsgálatát az érdeklődés, hogy ebben a reakcióban a hidroxidionok keletkeznek autokatalitikus jelleggel.[15] A bromátion–[hexaciano-ferrát(II)]-ion (BF) reakciót mint hidrogénionra nem autokatalitikus kinetikájú ellenőrző reakciót használtam.

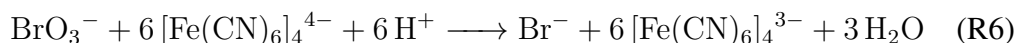
Bromátion–szulfítion és bromátion–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakciók

A BS-reakció során nem pufferelt közegben a kezdeti pH-t 7 körülire állítva nagyjából 5-7 perces lassú pH csökkenést követően az elegy pH-ja hirtelen 2-3 körüli értékre esik.[16] A tipikus kiindulási koncentrációk ezekben a kísérletekben a következők: $[\text{BrO}_3^-]_0 = 65 \text{ mM}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 75 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 10 \text{ mM}$. A reakció mechanizmusa a következő egyenletekkel írható le:[17]



Az autokatalízis kialakulásáért az (R1)-(R4) reakciók a felelősek. Az (R5) reakció egy lassú hidrogénion fogyasztó reakció. Ennek hatásra CSTR-ban a bistabilitás mellett, megfelelő körülmények között oszcilláció is kialakulhat.[17] Az így kialakuló oszcillációk periódusideje néhány órára. A bistabilitás kialakulásakor az F állapot pH-ja 6-7, a T állapoté 2-3 közötti.

Sokkal rövidebb periódusidejű (*sim* 20 min) pH-oszcilláció figyelhető meg CSTR-ben akkor ha [hexaciano-ferrát(II)]-ionok segítségével létrehozunk egy hidrogénion-elvonó folyamatot (R6).[16]



$$v_6 = k_6 [\text{BrO}_3^-] [[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4^{4-}] [\text{H}^+] \quad (5)$$

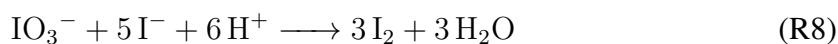
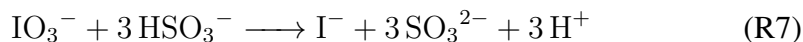
A bromátion–[hexaciano-ferrát(II)]-ion (BF) reakciót (R6) kísérleteimben arra használtam, hogy egy nem autokatalitikus kinetikájú reakcióval teszteljem a reaktor működését.

A BS-reakció számos más hidrogénion-elvonó reakcióval kombinálható.[7] Ezek a rendszerek időbeli és térbeli jelenségek vizsgálatára, valamint kapcsolt rendszerek (ahol a pH-oszcillátor vezérel egy pH-érzékeny folyamatot) kialakítására egyaránt kiválóan alkalmasak.[18]

Jodátion–szulfítion reakció

Az IS-reakció (Landolt-reakció) az órareakciók klasszikus példája. Kinetikája hidrogénionra és jodidionokra nézve is autokatalitikus jellegű.[19, 20] A reakció

mechanizmusa leírható az alábbi három reakcióegyenlet segítségével:

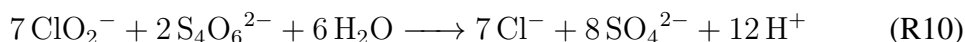


Az IS-reakciót nem pufferelt közegben végrehajtva és a kezdeti pH-t 8 körülire állítva, nagyjából 5-7 perces lassú pH csökkenést követően az elegy pH-ja hirtelen 4 körüli értékre esik. Ezután az (R8) reakció lassú pH-növekedést okozhat, amennyiben a jodátionok feleslegben vannak az (R7) reakció sztöchiometriája szerint (például a következő kiindulási koncentrációk esetén: $[\text{IO}_3^-]_0 = 71 \text{ mM}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 86 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 5 \text{ mM}$). CSTR-ban az IS reakció bistabilitás mutat, ahol az F-állapot pH-ja 6-8, a T-állapoté 2-3 közötti.[19] CSTR-ben oszcillációt csak az IS reakció bővített változataiban figyeltek meg.[7]

Klorition-tetrationation reakció

A CT-reakció kinetikája rendkívül összetett. Horváth Attila és munkatársai megmutatták, hogy a reakció autokatalitikus jellegű hidrogénionra, kloridionra és hipoklórossavra nézve.[21, 22] Az összetett kinetikai viselkedés leírására egy 27 reakciót tartalmazó modellt javasoltak.

Az irodalomban általában az alábbi egyenlettel szokás a reakciót összefoglalóan jellemezni:



$$v_{10} = k_{10}[\text{ClO}_2^-][\text{S}_4\text{O}_6^{2-}][\text{H}^+]^2 \quad (6)$$

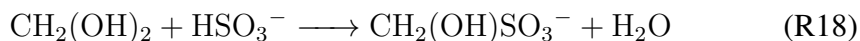
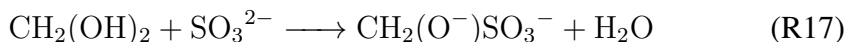
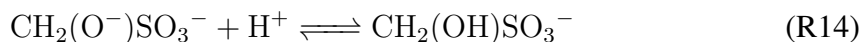
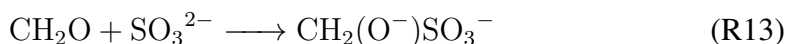
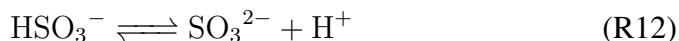
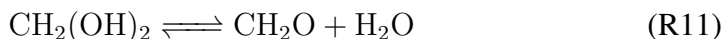
A tetrationation oxidációjának végterméke egyértelműen szulfátion, azonban Horváth és munkatársai megmutatták,[21] hogy a végtermékek között klór-dioxid is kimutatható. Ez azt jelzi, hogy az (R10) egyenlet nem írja le jól a reakció sztöchiometriáját.

A CT-reakció CSTR-ban bistabilitást mutat. Az F állapot pH-ja 9 feletti, a T állapoté pedig 2 alatti.[14] Ennek a reakciónak nem ismert CSTR-ban oszcillációt mutató bővített változata.

Formaldehid-szulfition reakció

Az FS-reakció két szempontból is eltér az előzőektől. Az egyik sajátossága, hogy az autokatalitikus speciesz ebben a reakcióban a hidroxidion. Talán ennél is fontosabb, hogy ez nem egy szerves kémiai redoxireakció, hanem egy alapvetően

szerves kémiai reakció. A reakció leírására Anette Taylor és munkatársai a következő mechanizmust javasolták:[15, 23, 24]



Kádreaktorban a kezdeti pH-t 6-7 közé állítva, egy rövid 10-30 s-os lassú növekedés után az elegy pH-ja hirtelen 10-12-re emelkedik a következő kiindulási koncentrációk esetén: $[\text{CH}_2\text{O}]_0 = 0,4 \text{ mM}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0,01 \text{ mM}$, $[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}]_0 = 0,05 \text{ mM}$. CSTR-ban bistabilitást mutat a reakció, ahol az F-állapot 6-8, a T-állapot pedig 12 körüli pH-val jellemezhető. Az FS-reakció bővített változata, ahol egy lakton hidrolízise adja a negatív visszacsatolást, CSTR-ban oscillációt mutat.[15, 23, 24]

2.3. Áramlásos reaktorok és áramlásos kémia

A munkám során használt reaktorok az izoterm, egyenáramú, folyamatos csőreaktorok típusába tartoznak.idézet[25, 26] A folyadékáramlás jellemzésére használt egyik alapvető jellemző a Reynolds-szám:

$$\text{Re} = \frac{du}{\nu} \quad (7)$$

ahol, d az áramlási keresztmetszet, u az áramlási sebesség és ν a kinematikai viszkozitás. A kritikus érték (2300) alatti Reynolds-számmal jellemezhető áramlások laminárisak. Lamináris (réteges) áramlás esetén stacionárius körülmények között a fluidum adott pontjában a sebességvektorok időben állandók. Ilyen körülmények között keveredést például a diffúzió idézhet elő. Az advekció (áramlás) és a diffúzió által kiváltott anyagtranszport arányát a Peclet-szám jellemzi:

$$\text{Pe} = \frac{lu}{D} \quad (8)$$

ahol, l egy jellemző távolság (pl. a csőreaktor átmérője), D a diffúziós állandó. A Peclet-szám alapján megadható, hogy a tisztán diffúzió által létrehozott keveredéshez milyen hosszúságú csőreaktorra lenne szükség. Lamináris csőreaktorban

áramlás időben állandó parabolikus áramlási profil alakul ki:

$$u(r) = u_{max} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (9)$$

ahol, $u(r)$ az áramlási sebesség, R a csőreaktor sugara, r a helykoordináta a cső keresztmetszete mentén ($r = 0$ a cső középpontjában), u_{max} a maximális áramlási sebesség. Az átlagos áramlási sebesség ($\bar{u}$) ennek a fele:

$$\bar{u} = \frac{u_{max}}{2} \quad (10)$$

Egy folyadék-térfogatelem által az L hosszúságú csőreaktorban eltöltött átlagos idő (t_r) az alábbi módon számítható ki:

$$t(r) = \frac{L}{u_r} \quad (11)$$

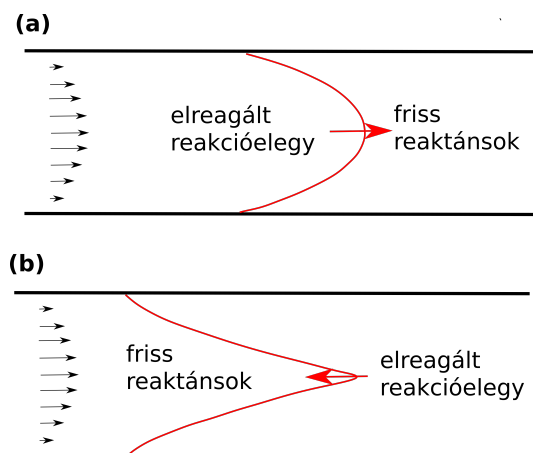
A csőreaktorra vonatkoztatott átlagos tartózkodási idő kiszámítható a reaktor hosszának (L) és az átlagos áramlási sebesség ismeretéből:

$$\tau = \frac{L}{\bar{u}} \quad (12)$$

A folyamatos áramlásos reaktorok alkalmazása reakciókinetikai vizsgálatokban szintén jól ismert.[27] Ezekben a mérésekben pont azt használják ki, hogy a reakcióidő (a reakcióextenzitás) lineárisan nő a csőreaktor hossza mentén. Ez a technika különösen előnyös gyors reakciók vizsgálatánál, illetve minden olyan esetben a mérésekhez használt anyagok mennyisége kritikus paraméter (pl. biokémiai reakciók). A csőreaktor teljes hosszában begyűjtött információk (spektroszkópiai adatok) eredményesen felhasználhatók a reakciók tervezésében és optimalizálásban.[28] A folyamatos csőreaktorok használatára épülő áramlásos kémia napjaink egyik dinamikus fejlődő tudományterülete.[29] Az áramlásos kémia új lehetőségeket nyit a reakciók szabályozására a reakcióképesség növelésére és bizonyos esetekben új reakciókat is lehetővé tesz. A szintetikus alkalmazás mellett az áramlásos technikák analitikai alkalmazásait is intenzíven kutatják.

2.4. Autokatalitikus reakció lamináris áramlásos reaktorokban

Egy autokatalitikus kinetikájú reakció-diffúzió (RD) közegben éles mozgó kémiai front alakulhat ki, ahol a front egyik oldalán friss reaktánsok elegye, a másik oldalon pedig már elreagált elegy található.[4] A közeg mozgása, áramlása lényegesen befolyásolja ezen RD frontok alakját és terjedését. 2002-ben Edwards



6. ábra. Támogató (a) és ellentétes (b) áramlásban kialakuló tipikus frontprofilok ([31] alapján)

elméleti cikkében megmutatta, hogy amennyiben a lamináris áramlás iránya megegyezik a front terjedési irányával (támogató áramlás) nem alakulhat ki stacionárius front.[30]

A mozgó front jellemző alakját a 6(a) ábra mutatja be. Amikor a lamináris áramlás iránya ellenkező a front terjedési irányával (ellentétes áramlás) frontalak jelentősen megváltozik (6(b) ábra). Ekkor az áramlás és a front kölcsönhatása folytán a kémiai front az áramlással ellenkező vagy azzal megegyező irányba is haladhat. Sőt stacionárius (álló) front is létrejöhet. Az elméleti eredményeket Salin és munkatársai kísérletekkel igazolták a jódation–arzenessav reakciót használva.[32] Az autokatalitikus reakciók és a parabolikus áramlás kölcsönhatásának érdekes hatása, a reakciósebesség jelentős növekedése. Pilling és munkatársai numerikus eredményei megmutatták, hogy ezt a jelenséget az áramlási sebesség maximumával összemérhető sebességgel terjedő állandósult alakú front kialakulása okozza.[33] Mikrofluidikai reaktorban a reakciósebesség növekedését további hatások is kiválthatják, például a tökéletlen keveredés és a specíesek diffúziójának eltérő sebessége.[34]

Munkám szempontjából különösen érdekes Vasquez és munkatársai elméleti munkája, amelyben megmutatták, hogy egy autokatalitikus reakcióban lamináris áramlásban oszcilláló front is kialakulhat.[35] Munkájukban egy köbös autokatalitikus reakció viselkedését vizsgálták, amely a következő módon írható le formálisan:



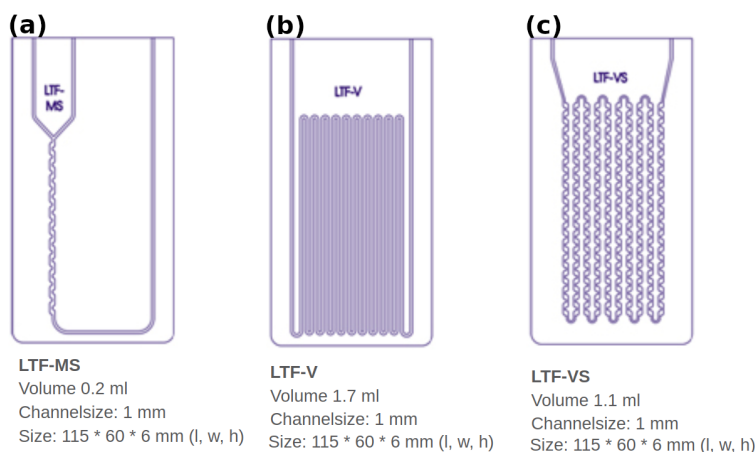
$$v_{19} = k_{19}[A][B]^2 \quad (13)$$

Feltételezték, hogy A és B reaktánsok diffúziós együtthatója nem egyenlő, $D_A = 5 \times D_B$, azaz az autokatalitikus speciesz diffúziója lassabb, mint a másik reaktánsé. A síkfront viselkedését vizsgálva megállapították, hogy a $D_A = 2,3 \times D_B$ értékig stabil, ami megfelel az áramlásmentes közegben kialakuló RD-frontok korábbi vizsgálatainak eredményeivel. Ellentétes áramlásban kialakuló stabil frontalak egyaránt lehet szimmetrikus és aszimmetrikus is. A numerikus szimulációik során nagy áramlási sebességnél szabályos és kaotikus oszcillációk kialakulását egyaránt megfigyeltek szerzők. A cikkben arra azonban nem tértek ki a szerzők, hogy az oszcilláció kialakulása mennyire köthető a diffúziós együtthatók különbségéhez.

Grzybowski és munkatársai a formaldehid–szulfition–glükonolakton oszcilláló reakciót mikrofluidikai reaktorban vizsgálva térben állandósult, periodikus pH eloszlás kialakulását tapasztalták.[36] Időbeli oszcillációt is megfigyeltek a csatorna egy adott pontján, de csak akkor, ha szulfition betáplálása periodikus volt. Áramlásos körülmények között, különböző típusú reaktorokat használva számos további érdekes dinamikai jelenséget is megfigyeltek. Többek között részletesen vizsgálták oszcilláló reakciók viselkedését töltött ágyas reaktorokban,[37][38], napjainkban pedig a csapadékképződési folyamatok áramlásos reaktorban történő vizsgálata került előtérbe.[39][40] Ezek részletes bemutatása meghaladja a dolgozatom kereteit.

3. Kísérleti módszerek

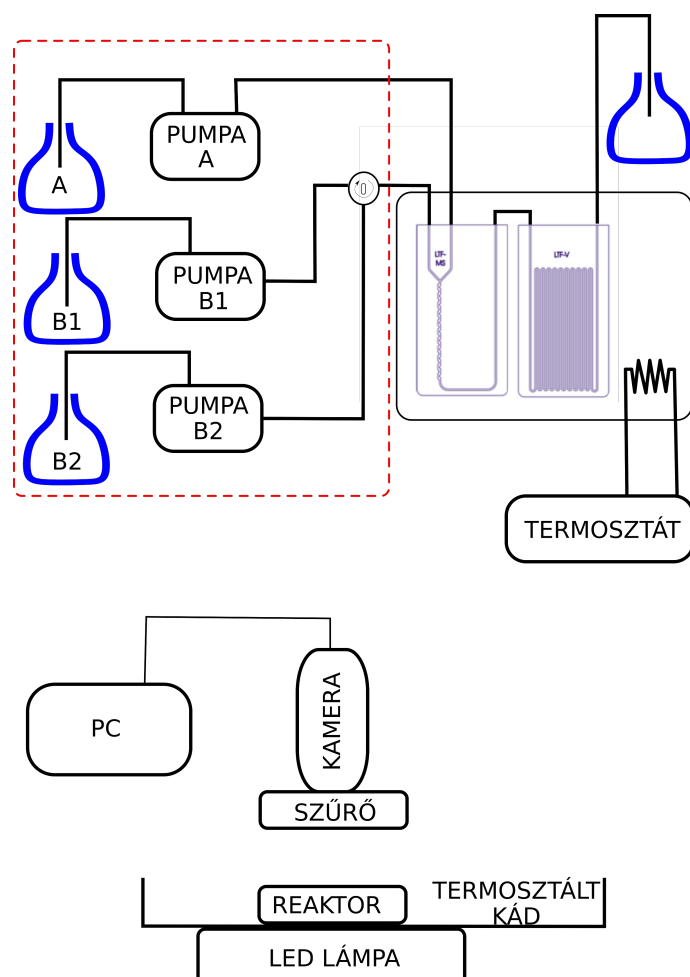
Kísérleteimet 1 mm átmérőjű csőreaktorban végeztem, melynek van egy rövidebb előkeverő szakasza és egy hosszabb reakciótere. A 7. ábrán látható a keverőegység (a) és a két különböző reaktor (b „sima” és c „cikkakkos”), melyek közül az utóbbi jobb keverést biztosít. Az anyag minden esetben boroszilikátüveg (gyártó: Little Things Factory). A (b) reaktor hossza 216,6 cm. Az előkeverő két bevezető ágába áramoltatjuk be a reaktánsokat. Olyan áramlási sebességeket alkalmaztunk ahol, az előkeverő részben (a) a reakció előrehaladása még csekély mértékű, a nagyobb térfogatú és hosszabb reaktorok (b és c) csőszakaszában azonban van idejük reakcióba lépni egymással. Az alkalmazott térfogatáram sebességtartomány ($v_0=40\text{-}400\text{ mL/h}$) és a csőkeresztmetszet ($A=(0,05\text{ cm})^2 \times \pi=7,85 \times 10^{-3}\text{ cm}^2$) alapján az áramlási sebességtartomány ($u=v_0/A$) $5,1 \times 10^3\text{-}10^4\text{ cm/h}$ (azaz $0,014\text{-}0,14\text{ m/s}$). A vizes oldatok kinematikai viszkozitását közelítőleg $10^{-6}\text{ m}^2/\text{s}$ -nak véve, az áramlásra jellemző Reynolds-szám $14\text{-}140$. Ez azt mutatja, hogy a kísérleteinkben az áramlás lamináris. A Peclet-szám becsült értéke, a diffúziós együtthatót $2 \times 10^{-9}\text{ m}^2/\text{s}$ -nak véve, a következőnek adódik: $7 \times 10^3 - 10^4$. Ez azt mutatja, hogy a diffúzió szerepe kicsi az áramláshoz képest, valamint azt, hogy fontos a cikkakkos keverőegység használata, mivel a diffúzió általi keveredés is csekély mértékű. A (b) reaktor hossza alapján (216,6 cm) és a keverőegység hossza (25 cm) az átlagos tartózkodási idő $\tau = 16\text{-}160\text{ s}$ közötti. A (c) reaktor esetén az átlagos tartózkodási idő közelítőleg ennek a fele.



7. ábra. A kísérletekben használt keverőegység (a) és reaktorok (b és c)

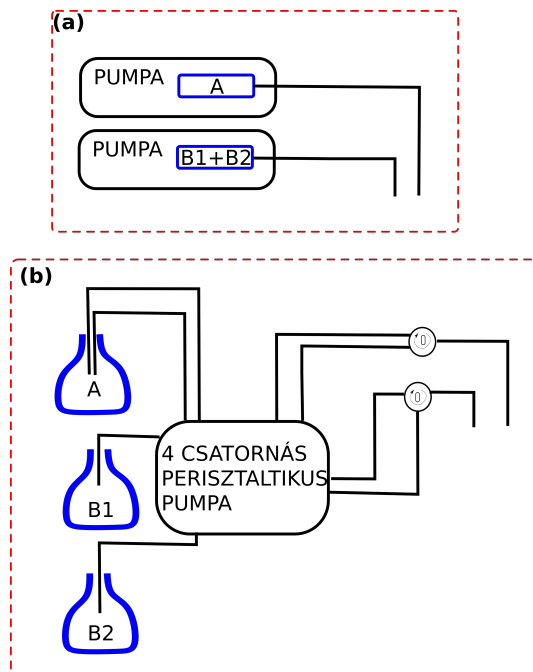
A teljes kísérleti berendezés vázlatos rajzát a 8. ábra mutatja be. Három különböző pumpatípust használtunk. Az első esetben kromatográfias pumpákat

(Pharmacia Biotech Pump P-500, Függelék 34. ábra) használtunk. Ezek két tartállyal rendelkeznek, amíg az egyikből pumpálja az oldatot a másik töltődik. A tartályok egyenként 9,5 mL térfogatúak. A három különböző törzsoldatot három pumpa áramoltatta. Az egyik pumpa közvetlenül a keverőegységhez volt kötve. Ez szállította az oxidálószeret (bromát, jodát vagy klorit). A másik kettő pumpa által szállított oldatokat (szulfit/tetrationsát és kénsav) egy előkeverő után juttattuk a keverőegységbe. Az A1 pumpa áramlási sebessége mindig a kétszerese a másik kettőnek (B1 és B2). A keverőegység és a reaktor egy termosztált kádba merült. Ezt az elrendezést használtam a FS-reakció vizsgálatokor is, de csak két pumpát használva, egyenlő áramlási sebességgel.



8. ábra. A kísérletekben használt berendezés vázlatos rajza. A reaktánsok folyamatos áramoltatását ebben az esetben kromatográfiás pumpák biztosítják

A reaktort alulról ledlámpával világítottuk meg. A fekete-fehér képeket másodpercenként rögzítettem egy 600 nm-es 10 nm széles optikai sávszűrőt használva (Edmund Optics, Függelék 37. ábra) digitális kamerával (ImagingSource). A felvételek kiértékelésére az ImageJ programot használtam amellyel a képekből ábrákat és videókat készítettem.[41]



9. ábra. Az oldatok pumpálása fecskendőpumpák (a) és perisztaltikus pumpa segítségével

A pumpák hatásának vizsgálatára két másik pumpatípust is használtam (9. ábra). Az egyikben 50 mL-es fecskendőpumpákat (Függelék 35. ábra) használtam. Ekkor az egyik pumpa tartalmazta az oxidálószer a másik pedig a szulfit- és kénsavoldatok keverékét. A két pumpa azonos áramlási sebességgel működött. Ennek a pumpatípusnak a hátránya, hogy csak limitált idejű kísérletekhez elegendő a fecskendőben lévő oldat. A négycsatornás perisztaltikus pumpa alkalmazásakor (Gilson Minipuls 3, Függelék 36. ábra) két ágon az oxidálószer egy-egy ágon pedig a szulfit/tetrationsát illetve a kénsavoldatot pumpáltam. A perisztaltikus pumpák alkalmazásakor számolni kell a görgők által keltett pulzálással.[42]

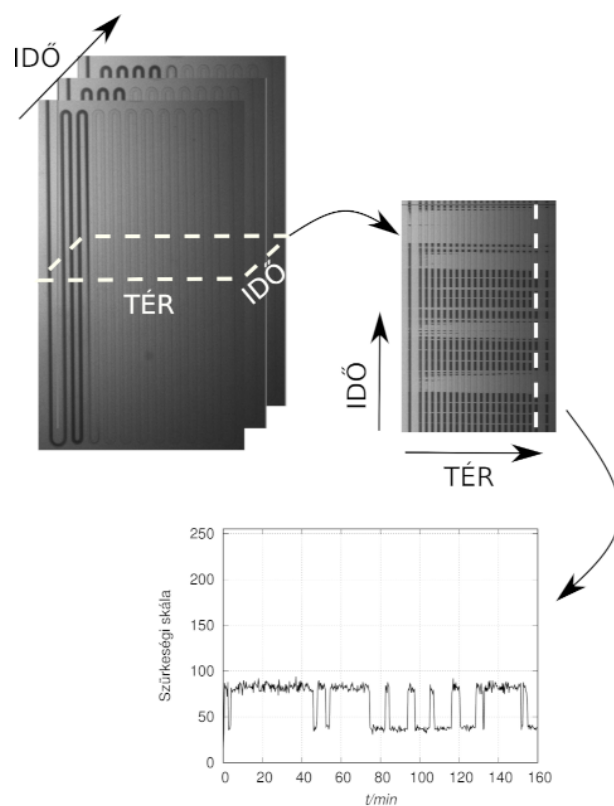
A kísérletekben használt törzsoldatokat az 1. táblázatban foglaltam össze. Az oldatok készítéséhez ioncserélt vizet használtam. A pH-változás követésére brómkrezolzöld (10^{-4} M, átcsapási tartomány pH=3,8-5,4, sárgászöld-kék, fényelnyelés maximuma pH=5,4-nél 615-618 nm) illetve a FS-reakció esetén timolkék

1. táblázat. A kísérletekben használt törzsoldatok

Törzsoldat	Koncentráció
Bromátion-szulfition reakció	
A: NaBrO ₃ (Sigma, puriss. p.a.)	0,66 M
B1: Na ₂ SO ₃ (Sigma, ACS reagent)	0,24 M
B2: H ₂ SO ₄ (VWR, titrinorm)	0,02 M
Bromátion-szulfition reakció	
A: NaBrO ₃ (Sigma, puriss. p.a.)	0,06 M
B1: Na ₂ SO ₃ (Sigma, ACS reagent)	0,24 M
B2: H ₂ SO ₄ (VWR, titrinorm)	0,02 M
Jodátion-szulfition reakció	
A: KIO ₃ (Sigma, ACS reagent)	0,30 M
B1: Na ₂ SO ₃ (Sigma, ACS reagent)	0,24 M
B2: H ₂ SO ₄ (VWR, titrinorm)	0,08 M
Klorition-tetraciónion reakció	
A: NaClO ₂ (Sigma, puriss. p.a.))	0,038 M
B1: K ₂ S ₄ O ₆ (Sigma, ≥98.0%)	0,02 M
B2: H ₂ SO ₄ (VWR, titrinorm)	0,0024 M
Bromátion-[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakció	
A: NaBrO ₃ (Sigma, puriss. p.a.)	0,195 M
B1: K ₄ [Fe(CN) ₆] (Sigma, ≥98.0%)	0,156
B2: H ₂ SO ₄ (VWR, titrinorm)	0,032 M
Formaldehid-szulfition reakció	
A: CH ₂ O (Sigma, ACS reagent)	0,8 M
B: Na ₂ SO ₃ (Sigma, ACS reagent)/Na ₂ S ₂ O ₅ (Sigma, ReagentPlus)	0,02 M/0,1 M

(5×10^{-4} M, átcsapási tartomány pH=7,8-9,5 sárgászöld-kék, fényelnyelés maximuma pH=5,4-nél 594-598-618 nm) indikátort használtam. A rögzített fekete-fehér képeken a sötét szín pH>5,5 (brómkrezolzöld), valamint pH>9,5 (timolkék) felel meg.

A rögzített képek feldolgozása során a következő eljárást követtem (10. ábra). A képekből egy képcsomagot hoztam létre (ImageJ/Stack funkció), amely időrendben tartalmazza a felvételeket. Ebből a reaktor közepén egy vonal mentén tér-idő ábrát készítettem (ImageJ/Orthogonal Views funkció). Ez az ábra alkalmas a reaktorban kialakuló viselkedés vizsgálatára. A tér-idő ábrán kiválasztottam csatornaszakaszokat, amelyek mentén szűrkeségi profilt készítettem (ImageJ/Plot Profile funkció). Ez a kép az adott csatornaszakasz középpontjában mutatja az időbeli változásokat, azaz lokális dinamikai viselkedést.



10. ábra. A rögzített felvételek feldolgozásának módszere

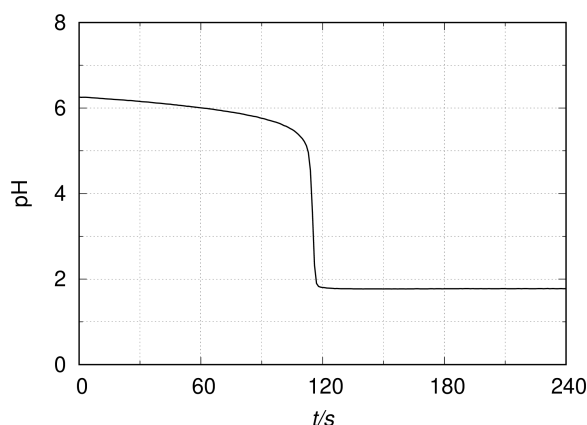
A reakciók kádreaktorbeli viselkedését 25 mL-es termosztált reaktorban üveg-elektród (Hanna) segítségével vizsgáltam. A kapott jeleket digitálisan rögzítettem.

4. Eredmények és értékelésük

A kísérleteink során az első feladat a megfelelő körülmények megtalálása volt. Jellemzően két paramétert változtattunk: az egyik az adott autokatalitikus reakció indukciós idejét befolyásoló paraméter (pl. a betáplálási savkoncentráció), a másik pedig a reaktor átlagos tartózkodási idejét meghatározó áramlási sebesség. A célunk olyan körülmények biztosítása, amelyeknél a reaktor egyik szakaszán még kis mértékű a reakció előrehaladása, míg a kifolyó felőli szakaszon már közel teljes az átalakulás. Ennek kialakulása akkor várható, ha a kádreaktorban mérhető indukciós szakasz hossza összemérhető a reaktor átlagos tartózkodási idejével.

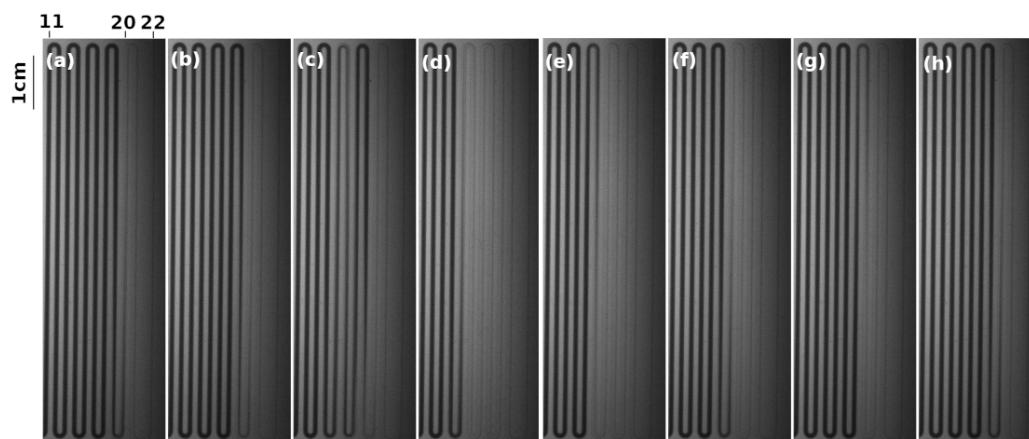
4.1. Bromátion-szulfition reakció

Az elsőként kiválasztott rendszer a BS-reakció, amelyet két különböző betáplálási bromátion-koncentráció mellett is vizsgáltunk. Az ilyen típusú reakciók esetén a kezdeti savkoncentráció növelésével szabályozható az indukciós szakasz hossza ($t_i \propto 1/[\text{H}^+]_0^2$). [43] A 11. ábrán látható a közel kétpercesre beállított indukciós

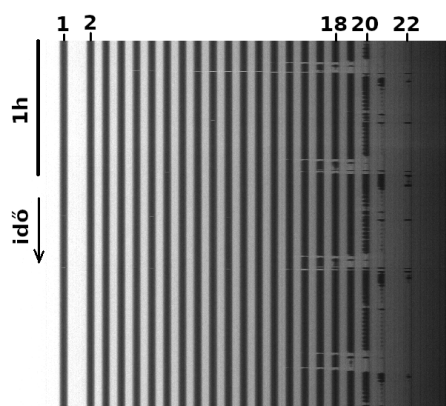


11. ábra. Kádreaktorban megfigyelhető autokatalitikus viselkedés a bromátion–szulfition reakcióban. Kísérleti paraméterek: $[\text{BrO}_3^-]_0 = 330 \text{ mM}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 60 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 5 \text{ mM}$, $\theta = 25^\circ \text{C}$

periódusú autokatalitikus lefutású pH-idő görbe. Ezeket a betáplálási koncentrációkat használva a következő lépés a megfelelő áramlási sebesség megtalálása volt csőreaktorban. Kromatográfiás pumpákat használva sima csőreaktorban (7b ábra) a 12. ábrán bemutatott periodikus viselkedést tapasztaltuk. Hosszabb ideig követve a reaktorbeli elegy viselkedését azt láttuk, hogy kétféle oszcilláció is megfigyelhető. Az egyik során a 12. ábrán látható hosszú csőszakaszra kiterjedő

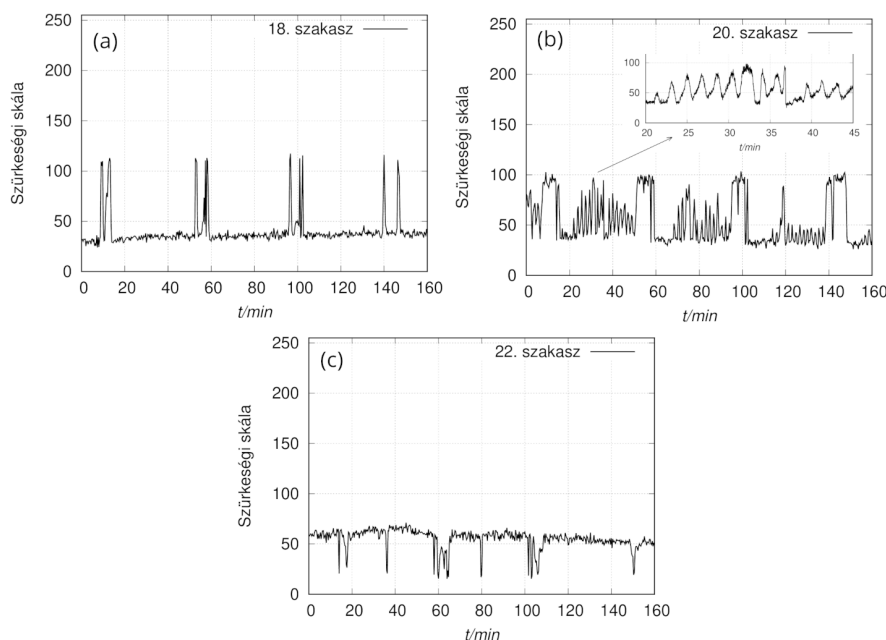


12. ábra. Áramlásos reaktorban kialakuló periodikus viselkedés a bromátion–szulfition reakcióban. A képeken a 11-22 csatornaszakasz látható (a-c). A képen a csatornák sötét színe a nagy pH-jú, a világos szín pedig a kis pH-jú állapotra utal. Az egyes felvételek között eltelt idő 20 s. Kísérleti paraméterek: $[\text{BrO}_3^-]_0 = 330 \text{ mM}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 60 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 5 \text{ mM}$, $v_0 = 52 \text{ mL/h}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$



13. ábra. Az áramlásos reaktorban kialakuló viselkedés tér-idő ábrája a bromátion–szulfition reakcióban. A térbeli metszet a csatornák közepén készült. Kísérleti paraméterek: $[\text{BrO}_3^-]_0 = 330 \text{ mM}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 60 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 5 \text{ mM}$, $v_0 = 52 \text{ mL/h}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$

periodicitás mellett, egy rövidebb tartományra kiterjedő is kialakul (Függelék 38. ábra). A komplex viselkedést a reaktor közepén kijelölt vonal mentén készített tér-idő ábra szemlélteti megfelelően. Látható hogy a nagyobb periódusidejű osz-

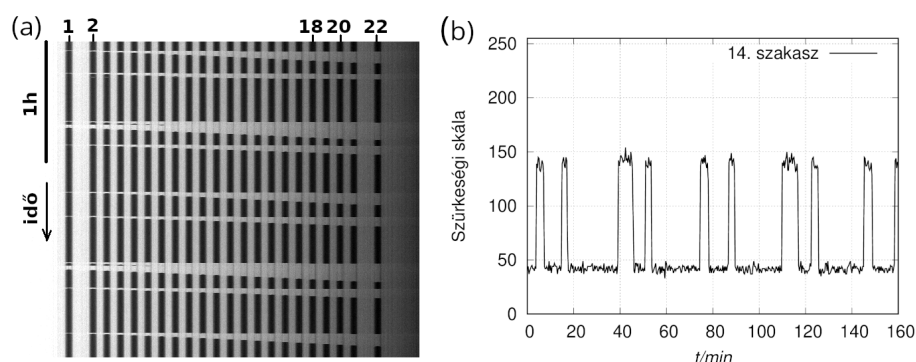


14. ábra. Az áramlásos reaktor 18-22. csatornaszakaszának középpontjában kialakuló viselkedés a bromátion–szulfition reakcióban. A szűrkeségi skálán 0 érték tartozik a legsötétebb (nagy pH-jú), 255-ös érték a legvilágosabb (kis pH-jú) képponthez. Kísérleti paraméterek: $[\text{BrO}_3^-]_0 = 330 \text{ mM}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 60 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 5 \text{ mM}$, $v_0 = 52 \text{ mL/h}$, $\theta = 25^\circ \text{C}$

cillációk 5-6 csőszakaszra is kiterjednek, ami közel 40-50 cm-t jelent. A 18. csatornaszakasz középpontjában a helyi viselkedés jól jellemzi ezt az oszcillációt (14. ábra). Az oszcilláció periódusideje $T = 43 \pm 2 \text{ min}$. A rövidebb periódusidejű oszcillációk a 20. csatornaszakaszban jelennek meg a legjobban látható módon (14b. ábra). A periódusidő ebben az esetben $T = 100 \pm 20 \text{ s}$. A kinagyításon látható, hogy ezen oszcillációk ugyan zajosak, de alapvetően szabályos jellegűek. Az utolsó, 22. csatornaszakaszt vizsgálva azt kell észrevennünk, hogy szemben az előzőekben bemutatott szakaszokkal, itt a világos (savas) alapállapotból alakulnak ki a sötét (semleges közeli) tüskék (14b. ábra).

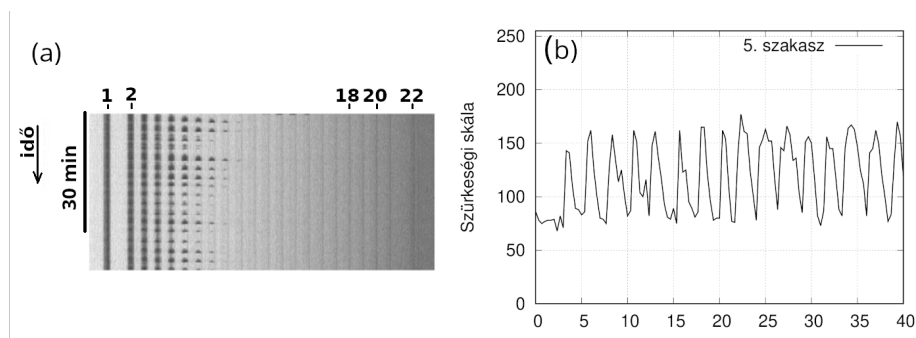
A következő kísérletsorozatban kisebb bromátion-koncentrációt használtunk. A kádreaktorbeli viselkedés hasonló az előzőekben bemutatotthoz (Függelék 39. ábra). Az előzőekben viselkedéshez képest a legfeltűnőbb különbség a rövid periódusidejű oszcillációk hiánya (15. ábra). Két periódusidő állapítható meg: $T_1 = 11 \pm 2 \text{ min}$ és $T_2 = 27 \pm 2 \text{ min}$. Ez a 14. csatornaszakasz középpontjában jellemző viselkedést bemutató 15b ábrán is jól látható.

A kádreaktorban mért görbék (11. és 39. ábrák) alapján a periodikus vi-



15. ábra. Az áramlásos reaktorban kialakuló viselkedés tér-idő ábrája (a) és az áramlásos reaktor 14. csatornaszakaszának középpontjában kialakuló viselkedés a bromátion–szulfition reakcióban. A térbeli metszet a csatornák közepén készült. Kísérleti paraméterek: $[\text{BrO}_3^-]_0 = 30 \text{ mM}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 60 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 8 \text{ mM}$, $v_0 = 64 \text{ mL/h}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$

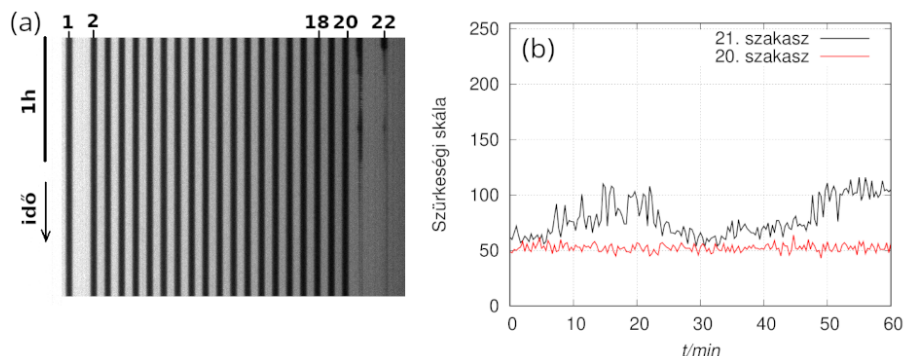
viselkedés kialakulása nem magyarázható tisztán kinetikai okokkal. Nincs olyan hidrogénion-fogyasztó reakció amely ezen az időskálán jelentős mértékű negatív visszacsatolást adna. Az áramlás szerepével kapcsolatban két kérdést vizsgáltunk.



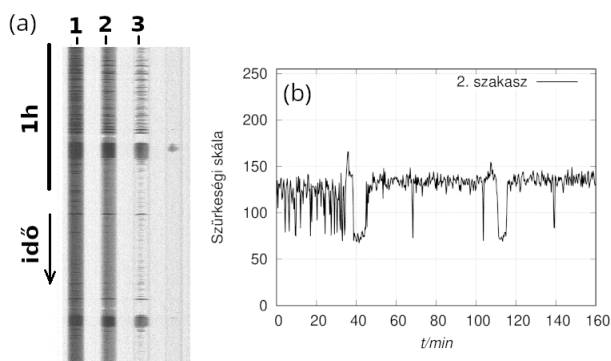
16. ábra. Áramlásos reaktorban kialakuló viselkedés tér-idő ábrája (a) és az áramlásos reaktor 5. csatornaszakaszának középpontjában kialakuló viselkedés a bromátion–szulfition reakcióban fecskendőpumpák használata során. A térbeli metszet a csatornák közepén készült. Kísérleti paraméterek: $[\text{BrO}_3^-]_0 = 330 \text{ mM}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 60 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 5 \text{ mM}$, $v_0 = 40 \text{ mL/h}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$

Az első, hogy van-e valamilyen hatása a kialakuló viselkedésre az alkalmazott pumpáknak (az áramlás egyenletességének)? A második, hogy a mennyire számít

a csőreaktorbeli keveredés vagy éppen annak hiánya?



17. ábra. Áramlásos reaktorban kialakuló viselkedés tér-idő ábrája (a) és az áramlásos reaktor 21. csatornaszakaszának középpontjában kialakuló viselkedés a bromátion–szulfition reakcióban perisztaltikus pumpa használata során. A térbeli metszet a csatornák közepén készült. Kísérleti paraméterek: $[\text{BrO}_3^-]_0 = 330 \text{ mM}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 60 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 5 \text{ mM}$, $v_0 = 50 \text{ mL/h}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$



18. ábra. Az áramlásos reaktorban kialakuló viselkedés tér-idő ábrája (a) és az áramlásos reaktor 2. csatornaszakaszának középpontjában kialakuló viselkedés (b) a bromátion–szulfition reakcióban, a jobb keverést biztosító cikcakkos reaktorban. A térbeli metszet a csatornák közepén készült. Kísérleti paraméterek: $[\text{BrO}_3^-]_0 = 330 \text{ mM}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 60 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 5,0 \text{ mM}$, $v_0 = 32 \text{ mL/h}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$

Az első kérdés vizsgálatához két alternatív pumpatípust használtam. Elsőként 50 mL-es fecskendőpumpákkal végeztem kísérleteket. A pumák limitált térfogata csak viszonylag rövidebb idejű kísérletek végrehajtását tette lehetővé. A 16. ábrán

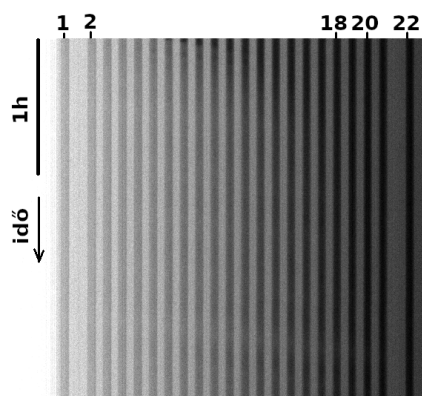
jól látható, hogy a korábban megfigyelt rövidebb periódusidejű oszcillációk (13. ábra) ebben a kísérleti elrendezésben is megfigyelhetők. A nagyobb periódusidejű oszcillációk kialakulását azonban itt nem tapasztaltuk.

Négycsatornás perisztaltikus pumpát használatkor, a 17. ábrán látható viselkedést tapasztaltuk. A rövidebb periódusidejű oszcillációk itt is megjelentek, de meglehetősen zajos módon. Ezt valószínűleg a perisztaltikus pumpa által létrehozott pulzálás okozta.[42]

A reaktorbeli keveredés hatásának vizsgálatához egy intenzívebb keveredést biztosító mikrorektort (cikcakkos reaktor, 7c ábra) alkalmaztunk, visszatérve a kromatográfiás pumpákhoz. Az áramlási sebességet cikcakkos reaktor hosszához (térfogatához) állítottuk be. A dinamikai viselkedést bemutató pillanatfelvételeket a függelékben található 42. ábra mutatja be. A rögzített oszcillációk periódusideje: $T_1 = 6 \pm 2$ min és $T_2 = 28 \pm 2$ min. A 18. ábrán bemutatott viselkedés hasonló a 13. ábrán láthatóhoz.

4.2. Bromátion–[hexaciano-ferrát(II)] reakció

A BF-reakciót vizsgálatával az volt a célunk, hogy egy nem autokatalitikus kinetikájú reakcióval teszteljük a reaktoraink működését. Az a reakció fogyasztja a hidrogénionokat, ezért a reakció előrehaladásával az elegy pH-ja fokozatosan növekszik. A kromatográfiás pumpákat használva nem tapasztaltuk periodicitás



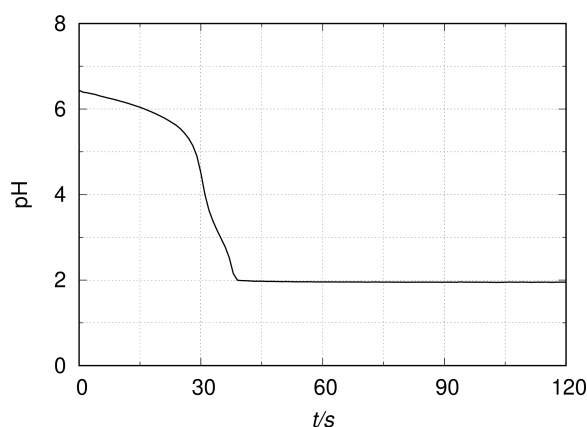
19. ábra. Az áramlásos reaktorban kialakuló viselkedés tér-idő ábrája a bromátion–[hexaciano-ferrát(II)] reakcióban. A képen a csatornák sötét színe a nagy pH-jú, a világos szín pedig a kis pH-jú állapotra utal. Kísérleti paraméterek: $[\text{BrO}_3^-]_0 = 97,5$ mM, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}_0 = 39$ mM, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 8$ mM, $v_0 = 4$ mL/h, $\theta = 25$ °C

vagy jelentősebb zajosság kialakulását. A csőreaktorban az indikátor színe foko-

zatosan sötétebbé vált, jelezve a a pH növekedését (19. ábra). Mindez megerősíti, hogy a BS-reakcióban megfigyelt periodikus jelenségek kialakulásában az auto-katalízisnek meghatározó szerepe van.

4.3. Jodátion-szulfition reakció

Az IS-reakció kádreaktorban mért pH-idő görbéje a 20. ábrán látható. A kezdeti savkoncentráció beállításával is könnyen elérhető, hogy az indukciós szakasz hossza a kívánt ~ 2 perces tartományban legyen. Az is jól látható, hogy az ál-

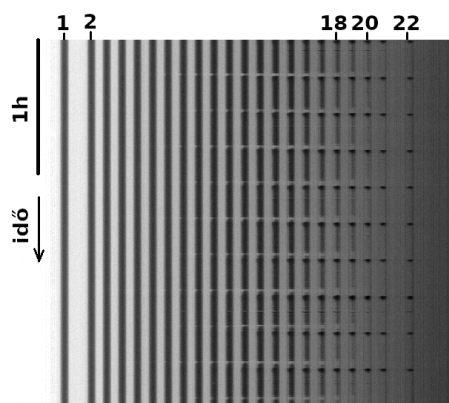


20. ábra. Kádreaktorban megfigyelhető autokatalitikus viselkedés a jodátion–szulfition reakcióban. Kísérleti paraméterek: $[\text{IO}_3^-]_0 = 15 \text{ mM}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 60 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 20 \text{ mM}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$

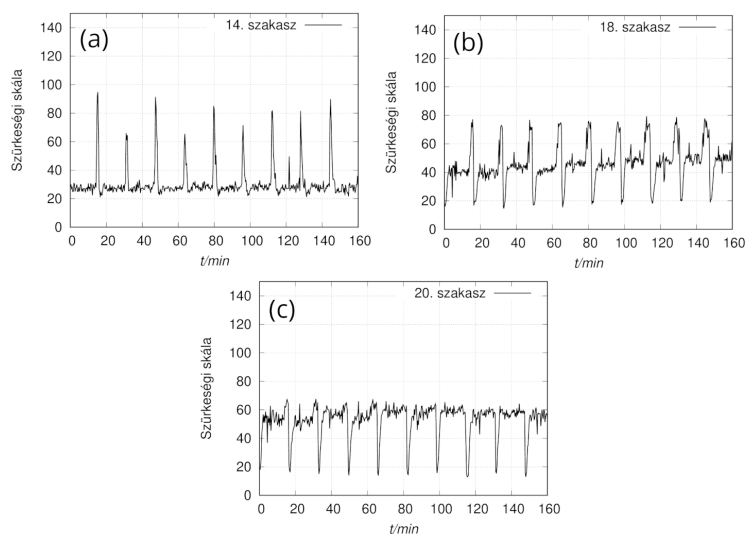
talunk alkalmazott $\text{IO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ aránynál, ahol a redukálószer feleslegben van, az autokatalitikus pH csökkenést nem követi a pH emelkedése.

A sima (7b ábra) reaktort és a kromatográfiás pumpákat használva, szabályos, $T = 16,0 \pm 0,5 \text{ min}$ periódusidejű oszcillációkat rögzítettünk. A dinamikai viselkedést bemutató pillanatfelvételeket a függelékben található 43. ábra mutatja be. A 22. ábrán látható, hogy a csatorna hosszában előrehaladva előbb a sötét (közel semleges) állapotban jelennek meg világos (savas) tüskék. A 18. csatornaszakaszban az oszcillációk egy köztes kémhatású állapotból mindkét irányba (semleges és savas) kitérve alakulnak ki. A 20. csatornaszakaszban már a világos (savas) állapotból jelennek meg sötét (semleges) tüskék.

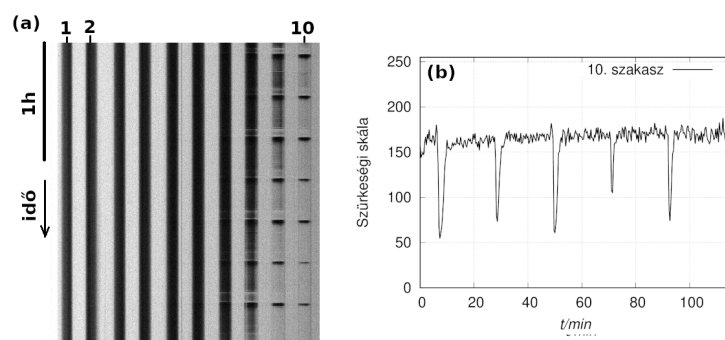
Ebben az esetben is teszteltük a cikcakkos reaktor (7c ábra) használatának hatását (23. ábra). A dinamikai viselkedés térben kevésbé kiterjedt, de a sima reaktorbelihez hasonló jellegű. Az oszcillációk periódusideje $T = 20,0 \pm 0,2 \text{ min}$.



21. ábra. Az áramlásos reaktorban kialakuló viselkedés tér-idő ábrája a jodátion–szulfition reakcióban. A térbeli metszet a csatornák közepén készült. Kísérleti paraméterek: $[\text{IO}_3^-]_0 = 15 \text{ mM}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 60 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 20 \text{ mM}$, $v_0 = 140 \text{ mL/h}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$



22. ábra. Az áramlásos reaktor 14., 18. és 20. csatornaszakaszának középpontjában kialakuló viselkedés a jodátion–szulfition reakcióban. A szürkeségi skálán 0 érték tartozik a legsötétebb (nagy pH-jú), 255-ös érték a legvilágosabb (kis pH-jú) képponthez. Kísérleti paraméterek: $[\text{IO}_3^-]_0 = 15 \text{ mM}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 60 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 20 \text{ mM}$, $v_0 = 140 \text{ mL/h}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$



23. ábra. Az áramlásos reaktorban kialakuló viselkedés tér-idő ábrája (a) és áramlásos reaktor 4. csatornaszakaszának középpontjában kialakuló viselkedés (b) a jodátion–szulfition reakcióban a cikcakkos reaktorban. A térbeli metszet a csatornák közepén készült. Kísérleti paraméterek: $[\text{IO}_3^-]_0 = 15 \text{ mM}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 60 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = xx \text{ mM}$, $v_0 = 108 \text{ mL/h}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$

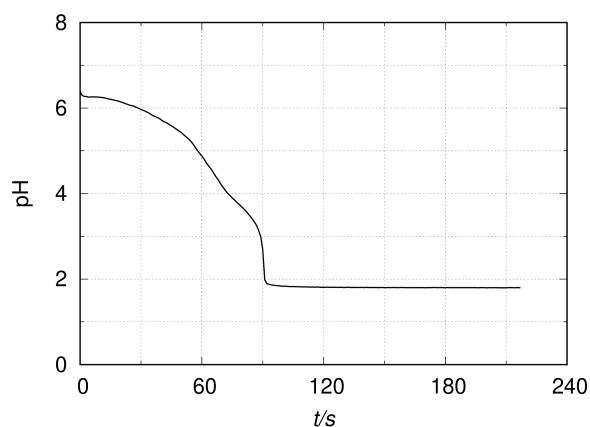
A dinamikai viselkedést bemutató pillanatfelvételeket a függelékben található 44. ábra mutatja be.

4.4. Klorition-tetrationátion reakció

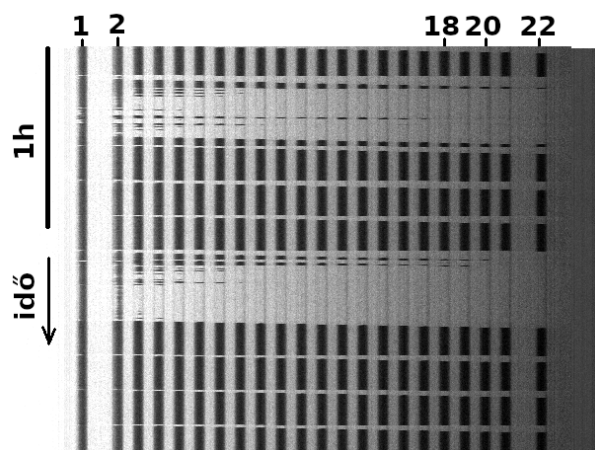
A CT-reakció, bár szintén hidrogénion autokatalitikus jellegű, kinetikai értelemben jelentősen különbözik az előző két reakciótól. A reakció nagyon érzékeny a kezdeti pH-ra. Amennyiben ezt az általunk használt körülmények között pH=7-re állítjuk, a bevetőszakasz rendkívül hosszúvá válik. A kezdeti pH-ját finoman 6,2-re beállítva a 24. ábrán látható viselkedést tapasztaltuk. Kísérleteink alapján a $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,6 \text{ mM}$ kezdeti koncentrációt választottuk.

A csőreaktorbeli kísérleteken azt tapasztaltuk, hogy a megfelelő áramlási sebességnél gyakorlatilag a csőreaktor teljes hosszában ($\sim 200 \text{ cm}$) periodikus jelenségek alakulnak ki (25. ábra). A dinamikai viselkedést bemutató pillanatfelvételeket a függelékben található 45. ábra mutatja be. Két jellemző periódusidő figyelhető meg: $T_1 = 12 \pm 1 \text{ min}$ és $T_2 = 60 \pm 10 \text{ s}$. A rövidebb periódusú oszcillációk jellemzően a reaktor kezdeti szakaszában jelennek meg (26a ábra). A reaktor vége felé már csak a nagyobb periódusidejű viselkedés figyelhető meg (??).

A cikcakkos reaktorban rögzített pillanatfelvételeket a függelékben található 46. ábra mutatja be. A kapott tér-idő ábra (27. ábra) jellegében nagyon hasonló a sima reaktorban megfigyelthez. Ebben a reaktorban a hosszabb periódusidejű oszcilláció dominál ($T = 10 \pm 1 \text{ min}$). A reaktor elején (28a ábra) azonban megjelenik a rövidebb periódus viselkedés is.



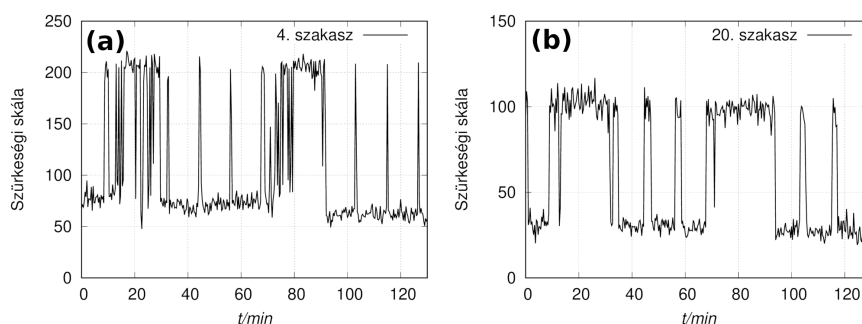
24. ábra. Kádreaktorban megfigyelhető autokatalitikus viselkedés a klorition-tetrationátion reakcióban a kezdeti pH-ját 6,2-re állítva. Kísérleti paraméterek: $[\text{ClO}_2^-]_0 = 19 \text{ mM}$, $[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_0 = 5 \text{ mM}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$



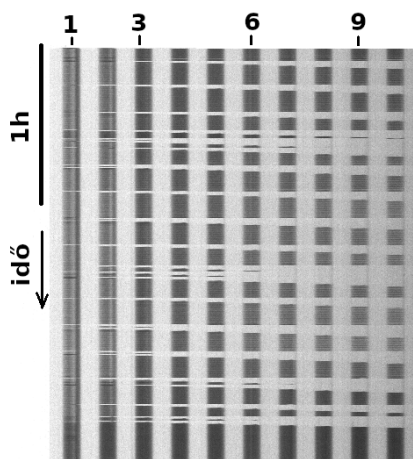
25. ábra. Az áramlásos reaktorban kialakuló viselkedés tér-idő ábrája a klorition-tetrationátion reakcióban. A képen a csatornák sötét színe a nagy pH-jú, a világos szín pedig a kis pH-jú állapotokra utal. Kísérleti paraméterek: $[\text{ClO}_2^-]_0 = 19 \text{ mM}$, $[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_0 = 5 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,6 \text{ mM}$, $v_0 = 96 \text{ mL/h}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$

4.5. Formaldehid-szulfition reakció

A cikcakkos reaktorban teszteltük a FS-reakció viselkedését is. Ez a reakció hidroxidionokra nézve autokatalitikus. A kádreaktorban mérhető pH-idő görbe a 29. ábrán látható. Az általunk alkalmazott kísérleti körülmények mellett az indukciós



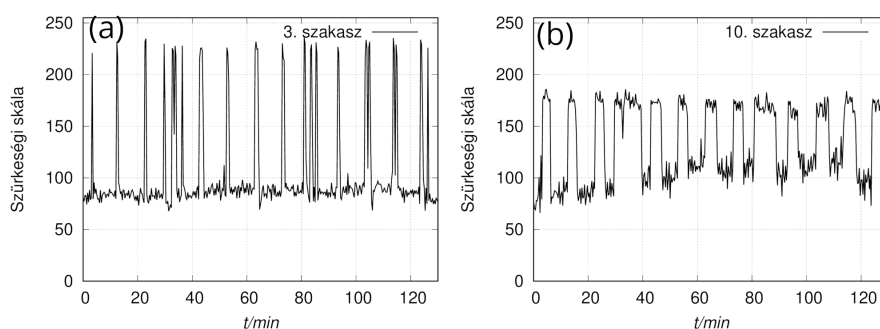
26. ábra. Az áramlásos reaktor 4. és 20. csatornaszakaszának középpontjában kialakuló viselkedés a klorition-tetrationátion reakcióban. A szürkeségi skálán 0 érték tartozik a legsötétebb (nagy pH-jú), 255-ös érték a legvilágosabb (kis pH-jú) képponthez. Kísérleti paraméterek: $[\text{ClO}_2^-]_0 = 19 \text{ mM}$, $[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_0 = 5 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,6 \text{ mM}$, $v_0 = 96 \text{ mL/h}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$



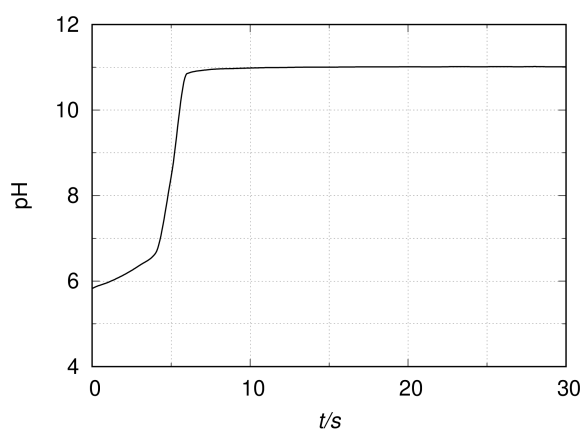
27. ábra. Az áramlásos reaktorban kialakuló viselkedés tér-idő ábrája a klorition-tetrationátion reakcióban (cikcakkos reaktor). A képen a csatornák sötét színe a nagy pH-jú, a világos szín pedig a kis pH-jú állapotra utal. Kísérleti paraméterek: $[\text{ClO}_2^-]_0 = 19 \text{ mM}$, $[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_0 = 5 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,6 \text{ mM}$, $v_0 = 112 \text{ mL/h}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$

periódus hossza $\sim 10 \text{ s}$. Ezzel összhangban az áramlásos reaktorban is jelentősen nagyobb áramlási sebességet kellett használni a reakció vizsgálatához.

A felvételeken a világos szín a reakció kismértékű, a sötét a nagymértékű előrehaladást jelzi. A rögzített pillanatképeket a függelékben található 47. ábra

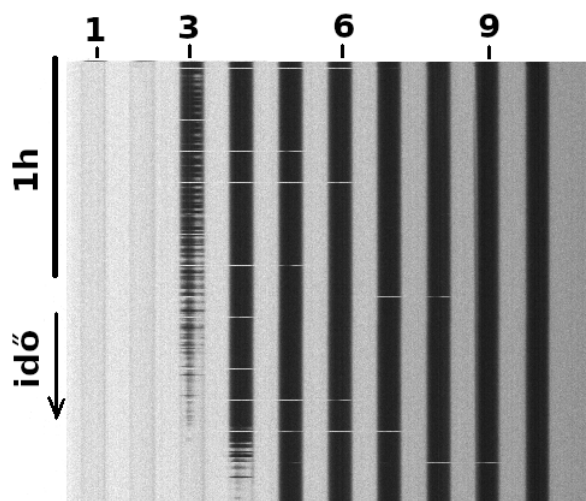


28. ábra. Az áramlásos reaktor 3. és 10. csatornaszakaszának középpontjában kialakuló viselkedés a klorition-tetratationation reakcióban (cikcakkos reaktor). A szűrkeségi skálán 0 érték tartozik a legsötétebb (nagy pH-jú), 255-ös érték a legvilágosabb (kis pH-jú) képponthoz. Kísérleti paraméterek: Kísérleti paraméterek: $[\text{ClO}_2^-]_0 = 19 \text{ mM}$, $[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_0 = 5 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,6 \text{ mM}$, $v_0 = 112 \text{ mL/h}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$

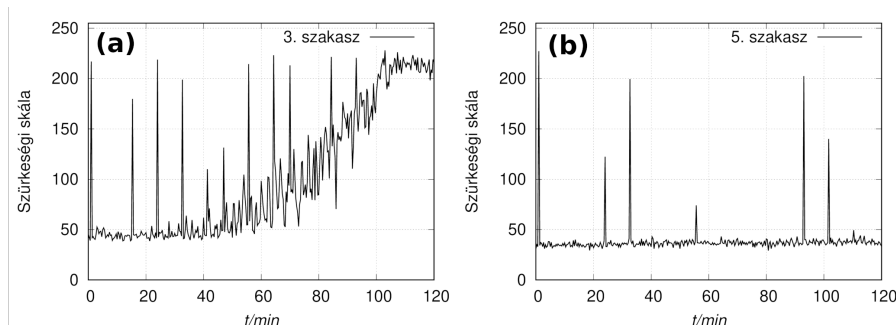


29. ábra. Kádreaktorban megfigyelhető autokatalitikus viselkedés a formaldehid-szulfition reakcióban. Kísérleti paraméterek: $[\text{CH}_2\text{O}]_0 = 0,4 \text{ mM}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0,01 \text{ mM}$, $[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}]_0 = 0,05 \text{ mM}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$

mutatja be. A felvételekből készített tér-idő ábrán (30. ábra) tranziens rövid periódusidejű oszcillációk azonosíthatók a 3. és 4. csatornában (31a ábra). Ezek periódusideje $T = 9 \pm 3 \text{ min}$. A távolabbi csatornaszakaszokon (31a ábra) világos tüskék között ennél lényegesen nagyobb idő */sim* 60 min telik el. A FS-reakcióban tapasztalt viselkedés kapcsán további reakciókat tervezünk. Ezekre azonban nem került sor a dolgozat lezárásáig. Azt azonban fontos kiemelni, hogy



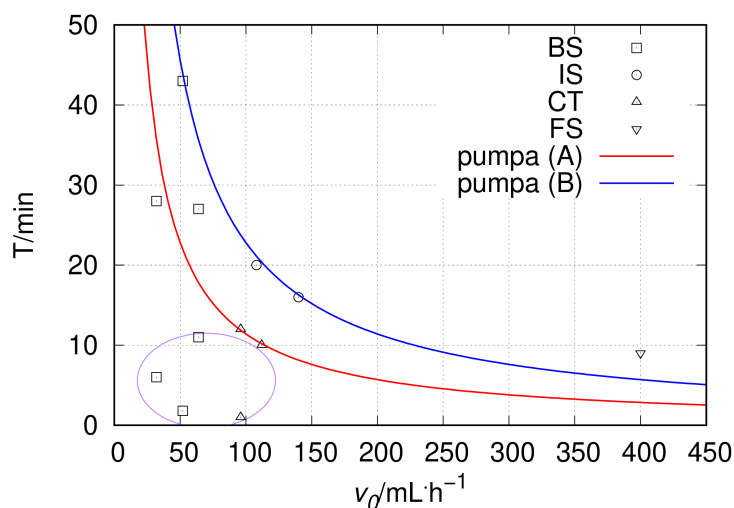
30. ábra. Az áramlásos reaktorban kialakuló viselkedés tér-idő ábrája a formaldehid-szulfition reakcióban (cikcakkos reaktor). A képen a csatornák sötét színe a nagy pH-jú, a világos szín pedig a kis pH-jú állapotra utal. Kísérleti paraméterek: $[\text{CH}_2\text{O}]_0 = 0,4 \text{ mM}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0,01 \text{ mM}$, $[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}]_0 = 0,05 \text{ mM}$, $v_0 = 400 \text{ mL/h}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$



31. ábra. Az áramlásos reaktor 3. és 5. csatornaszakaszának középpontjában kialakuló viselkedés a formaldehid-szulfition reakcióban (cikcakkos reaktor). A szűrkeségi skálán 0 érték tartozik a legsötétebb (nagy pH-jú), 255-ös érték a legvilágosabb (kis pH-jú) képponthez. Kísérleti paraméterek: $[\text{CH}_2\text{O}]_0 = 0,4 \text{ mM}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0,01 \text{ mM}$, $[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}]_0 = 0,05 \text{ mM}$, $v_0 = 400 \text{ mL/h}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$

ebben az autokatalitikus reakcióban is kialakulhat periodikus viselkedés folyamatos csőreaktorban. Ez azt mutatja, hogy az előzőekben bemutatott jelenségek nem kötődnek a hidrogénion autokatalízishez.

A különböző kémiai reakciókban megfigyelt periodikus jelenségek periódusidejét a 32. ábrán foglaltam össze. Az ábrára felrajzoltam azt a két görbét, ami



32. ábra. Az egyes reakciókban mért periódusidők összevetése a pumpák okozta pulzálások periódusával (kék és piros görbék)

a használt kromatográfias pumpák tartályainak töltési/kiürülési ciklusának periódusidejét mutatja be az áramlási sebesség függvényében, Ez leírható a következő képletekkel:

$$T_A = \frac{2V_{\text{tartály}}}{v_0} \quad (14)$$

és

$$T_B = \frac{4V_{\text{tartály}}}{v_0} \quad (15)$$

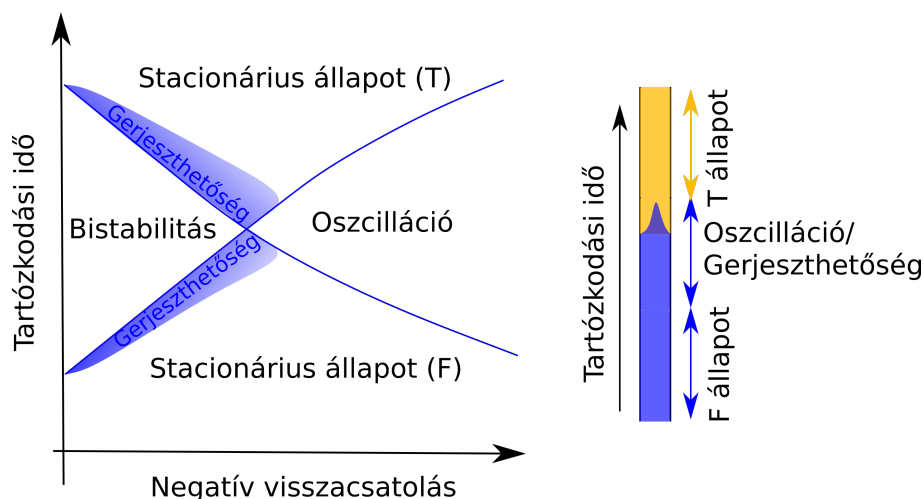
ahol, $V_{\text{tartály}}$ = a pumpa tartályainak térfogata (9,5 mL), v_0 a betáplálási térfogatáram-sebesség. Az A pumpa a teljes betáplálási térfogatáram-sebesség felét, a B pumpák a egyenként a negyedét adják. A pumpák beépített mechanizmussal rendelkeznek arra, hogy a tartályok közötti váltáskor jelentkező áramlási egyenetlenséget kompenzálják. Ezzel együtt érdekes megnézni, hogy lehet-e kapcsolat az észlelt periodikus jelenségek és ezen apró áramlási pulzálások között.

Azt tapasztaltam, hogy két csoportra oszthatók a megfigyelt periodikus jelenségek. A kisebb periódusidejű oszcillációk autonóm módon jönnek létre, ebben a pumpák működés okozta egyenetlenség az áramlásban nem játszik szerepet. Ez a jelenség hasonlít ahhoz amit Vasquez és munkatársai numerikus szimulációk alapján megjósoltak.[35] Szemben az általuk használt modell feltevésével, ahol

az autokatalitikus reaktáns diffúzióját gátoltnak tekintették, a mi kísérleteinkben az autokatalízisért felelős hidrogén- és hidroxidionok gyorsabban diffundálnak mint a többi ion. Az autonóm jellegét az is alátámasztja, hogy ezek az oszcillációk bármilyen pumpatípusnál megfigyelhetők voltak továbbá megjelentek a jobb keverést biztosító cikcakkos reaktorban is.

A nagyobb periódusidejű oszcillációk szinkronizálódnak a pumpák váltásaihoz. Az IS-reakciónál inkább az oxidálószer pumpájának, az FS- és a CT-reakciónál inkább a redukálószer és a sav pumpáinak ciklusai a meghatározóak. A BS-reakciónál a körülményektől függ, hogy melyik pumpa váltásai a meghatározóak. A nagyobb bromátion-koncentrációnál végzett kísérletekben inkább a bromátion-oldat pumpája ez. A nagyobb periódusidejű oszcillációk nem is jelennek meg a fecskendőpumpákkal és a perisztaltikus pumpával végzett kísérletekben.

Mivel magyarázható az autonóm és a külső perturbációkkal szinkronizált oszcillációk megjelenése az autokatalitikus kinetikájú reakciókban? Fontos, hogy a nem autokatalitikus BF-reakcióban egyik jelenség sem alakult ki. A magya-



33. ábra. Autokatalitikus kinetikájú reakciókra jellemző nemegyensúlyi fázisdiagram és ennek felhasználása a csőreaktorbeli viselkedés magyarázatára.

rázathoz az autokatalitikus kinetikájú reakciók dinamikáját nyitott reaktorokban leíró nem egyensúlyi fázisdiagram általános jellemzőit kell segítségül hívni (33. ábra).[44] A viselkedést itt a negatív visszacsatolási paraméter és a nyitott reaktorra jellemző tartózkodási idő függvényében ábrázoltam. Rövid tartózkodási időknél az F (áramlási) állapot a jellemző, hosszú tartózkodási időknél pedig a T (termodinamikai) állapot. A tartózkodási idő egy köztes tartományában a rendszer bistabilitást mutat a két állapot között. A negatív visszacsatolás hatásának

növekedése összeszűkíti ezt a tartományt és egy kritikus érték felett oszcilláció alakulhat ki a rendszerben. Az is jellemző, hogy a bistabilitási tartomány szélén a rendszer gerjeszthetőséget mutat. A gerjeszthetőségi tartományban a stabil egyensúlyi állapotot érő kritikus érték alatti perturbációk tipikusan exponenciális módon lecsengenek. Azonban ha ennél nagyobb perturbáció éri a rendszert akkor a perturbáció előbb növekszik mielőtt a rendszer visszatér a stabil egyensúlyi állapotba. A gerjeszthetőség alapvető dinamikai jelenség, ami például az idegsejtek működésében is fontos szerepet játszik.

A folyamatos csőreaktorban az áramlás kettős szerepet játszik. A reaktor hosszában a tartózkodási idő folyamatosan változik, így megfelelő áramlási sebességnél kialakulhat az az állapot, hogy a reaktor elején az F állapot a végén pedig a T állapot a jellemző. Lokálisan az áramlás folyamatosan friss reaktánsokat hoz, ami negatív visszacsatolást eredményez. Ez a negatív visszacsatolás eredményezheti oszcilláció kialakulását az autokatalitikus reakciókban. Ez magyarázhatja a kísérletekben megfigyelt rövidebb periódusidejű oszcillációkat. A rendszer gerjeszthetősége viszont magyarázatot adhat a hosszabb periódusidejű, a pumpák váltásaival szinkronizált oszcilláció megjelenésére. A pumpák tartályai közötti váltáskor kialakuló pulzálásokra reagálva a gerjeszthető rendszerben periodikus jelek alakulnak ki, a pumpák működéséhez hangolva.

5. Következtetések

A TDK munkám során autokatalitikus reakciók viselkedését tanulmányoztam folyamatos csőreaktorban. Négy reakciót (BS, IS, C és FS) vizsgálva kétféle periodikus viselkedésmód kialakulását figyeltem meg. Megvizsgáltam különböző pumpákat használva az áramlás egyenletességének, valamint két eltérő mikroreaktor segítségével a reaktorbeli keverés hatásának szerepét a tapasztalt jelenségek kialakulására. Összegezve az eredményeket arra a megállapításra jutottam, hogy az autokatalitikus kinetika és az áramlás együttesen oszcilláció és gerjeszthetőség kialakulásához vezet. A megfigyelt oszcillációk egyik csoportja autonóm jellegű, ahol a negatív visszacsatolást az áramlás szolgáltatja. Ezen felül a gerjeszthetőség és a pumpák működése által okozott periodikus perturbációk is oszcillációkat okozhatnak a reaktorban. Az irodalomban nem találtam korábbi kísérleti megfigyelést hasonló jelenségekre folyamatos csőreaktorban.

A bemutatott periodikus jelenségek megértése kapcsán számos nyitott kérdés vár válaszra:

- Van-e szerepe a periodikus jelenségek kialakulásában a parabolikus áramlási profilnak?

- A rövid periódusidejű oszcillációk kialakulásnak vannak-e és ha igen, melyek a kinetikai feltételei?
- Kialakulhat-e bistabilitás folyamatos csőreaktorban?
- Miként változna a dinamikai viselkedés, ha kémiai pozitív visszacsatolás (autokatalízis) mellett kémiai negatív visszacsatolás is jelen lenne?
- Van-e szerepe a diffúciónak a jelenségek kialakulásában?

Ezek megválaszolása részben további kísérleteket, részben pedig modellezést kíván. A kémiai reakciók és a közegmozgás (áramlás) kölcsönhatásának vizsgálata gyakorlati és elméleti szempontból is érdekes terület, különös tekintettel ennek biokémiai és biológia jelentősége miatt. A mikroreaktorok szintetikus és analitikai célú használatának elterjedése szintén érdekessé tesz az ilyen reaktorokban kialakuló nemlineáris dinamikai viselkedésmódok megértését.

6. Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani Dr. Szalai Istvánnak aki végtelen türelemmel, segítőkészséggel és nyitottsággal állt a közös munkánkhoz már a legelső kísérlettől kezdve. Nélküle sem a kísérletek sem a TDK dolgozat nem sikerült volna így. Továbbá szeretném megköszönni Sintár Virág segítségét és együttműködését, akinek köszönhetően gördülékenyebben ment a formaldehid-szulfít-os reakció kivitelezése.

Irodalom

- [1] J. M. Smith, E. Szathmáry, V. Müller, *A földi élet regénye: az élet születésétől a nyelv kialakulásáig*, Vince Kiadó, **2000**.
- [2] A. J. Bissette, S. P. Fletcher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12800–12826.
- [3] A. I. Hanopolskyi, V. A. Smaliak, A. I. Novichkov, S. N. Semenov, *ChemSystemsChem* **2021**, *3*, e2000026.
- [4] I. R. Epstein, J. A. Pojman, *An introduction to nonlinear chemical dynamics: oscillations, waves, patterns, and chaos*, Oxford University Press New York, **1998**.
- [5] G. Rabai, K. Kustin, I. R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3870–3874.
- [6] J. Horváth, I. Szalai, P. De Kepper, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 3183–3190.
- [7] M. Orbán, K. Kurin-Csörgei, I. R. Epstein, *Acc. Chem. Res.* **2015**, DOI 10.1021/ar5004237.
- [8] S. N. Semenov, L. J. Kraft, A. Ainla, M. Zhao, M. Baghbanzadeh, V. E. Campbell, K. Kang, J. M. Fox, G. M. Whitesides, *Nature* **2016**, *537*, 656–660.
- [9] K. Soai, T. Shibata, I. Sato, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 382–390.
- [10] K. Soai, T. Shibata, H. Morioka, K. Choji, *Nature* **1995**, *378*, 767–768.
- [11] G. Rábai, *ACH - Models Chem.* **1998**, *135*, 381–392.
- [12] A. K. Horváth, I. Nagypál, *ChemPhysChem* **2015**, *16*, 588–594.
- [13] D. Horváth, Á. Tóth, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 1447–1451.
- [14] J. Boissonade, E. Dulos, F. Gauffre, M. N. Kuperman, P. De Kepper, *Faraday Discuss.* **2002**, *120*, 353–361.
- [15] K. Kovacs, R. E. McIlwaine, S. K. Scott, A. F. Taylor, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 549–551.
- [16] E. C. Edblom, Y. Luo, M. Orban, K. Kustin, I. R. Epstein, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2722–2727.

- [17] T. G. Szántó, G. Rábai, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5398–5402.
- [18] I. Szalai, B. Dúzs, I. Molnár, K. Kurin-Csörgei, M. Orbán, *React. Kinet. Mech. Catal.* **2021**, 1–13.
- [19] E. C. Edblom, M. Orban, I. R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2826–2830.
- [20] G. Csekő, D. Varga, A. K. Horváth, I. Nagypál, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 5954–5959.
- [21] A. K. Horváth, I. Nagypál, I. R. Epstein, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9877–9883.
- [22] A. K. Horváth, I. Nagypál, G. Peintler, I. R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6246–6247.
- [23] K. Kovacs, R. McIlwaine, K. Gannon, A. F. Taylor, S. K. Scott, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 283–288.
- [24] K. Kovacs, R. E. McIlwaine, S. K. Scott, A. F. Taylor, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3711–3716.
- [25] H. S. Fogler, S. H. Fogler, *Elements of chemical reaction engineering*, Pearson Educacion, **1999**.
- [26] E. Cséfalvay, L. T. Mika, Vegyipari Művelettan, Utolsó elérés: 2022. Október 30, **2008**.
- [27] E. Keszei, *Reaction Kinetics: An Introduction*, Springer Nature, **2021**.
- [28] S. Mozharov, A. Nordon, D. Littlejohn, C. Wiles, P. Watts, P. Dallin, J. M. Girkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3601–3608.
- [29] M. B. Plutschack, B. Pieber, K. Gilmore, P. H. Seeberger, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 11796–11893.
- [30] B. F. Edwards, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 104501.
- [31] B. F. Edwards, *Chaos* **2006**, *16*, 043106.
- [32] M. Leconte, J. Martin, N. Rakotomalala, D. Salin, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 128302.
- [33] M. A. Allen, J. Brindley, J. H. Merkin, M. J. Pilling, *Phys. Rev. E* **1996**, *54*, 2140.
- [34] R. Niedl, I. Berenstein, C. Beta, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 6451–6457.
- [35] E. A. Llamoca, P. Vilela, D. A. Vasquez, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **2022**, *231*, 505–511.

- [36] T. M. Hermans, P. S. Stewart, B. A. Grzybowski, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6, 760–766.
- [37] M. Kærn, M. Menzinger, *Phys. Rev. E* **1999**, 60, R3471.
- [38] J. Bamforth, R. Toth, V. Gaspar, S. Scott, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 1299–1306.
- [39] B. Bohner, G. Schuszter, O. Berkesi, D. Horváth, Á. Tóth, *Chem. Comm.* **2014**, 50, 4289–4291.
- [40] E. Balog, P. Papp, Á. Tóth, D. Horváth, G. Schuszter, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, 22, 13390–13397.
- [41] C. A. Schneider, W. S. Rasband, K. W. Eliceiri, *Nat. Methods.* **2012**, 9, 671–675.
- [42] J. Klespitz, L. Kovács 2014 IEEE 12th International Symposium on Applied Machine Intelligence and Informatics (SAMi), IEEE, **2014**, 191–194. old.
- [43] I. Molnár, N. Takács, K. Kurin-Csörgei, M. Orbán, I. Szalai, *Int. J. Chem. Kinet.* **2013**, 45, 462–468.
- [44] J. Boissonade, P. De Kepper, *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 501–506.

7. Függelék



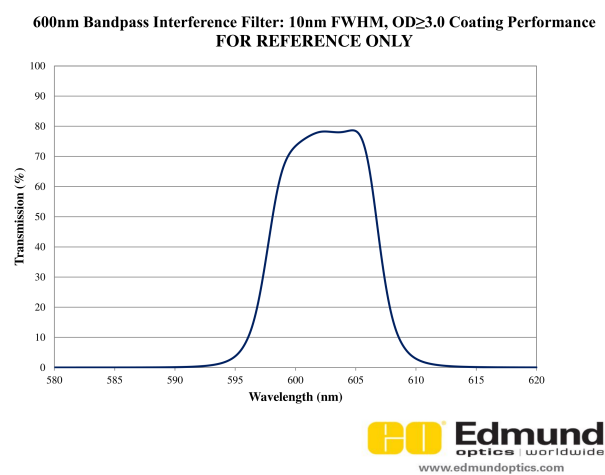
34. ábra. Pharmacia Biotech Pump P-500



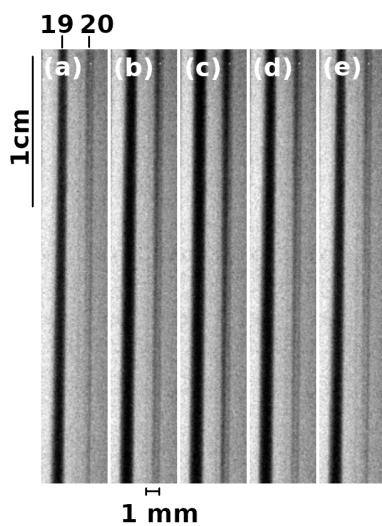
35. ábra. Fecskendő pumpa (Little Things Factory)



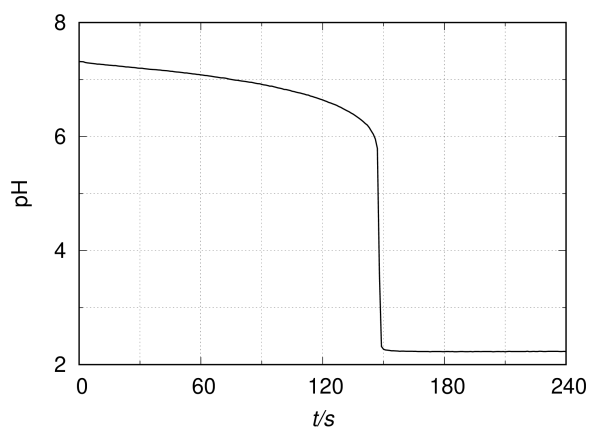
36. ábra. Gilson Minipuls 3



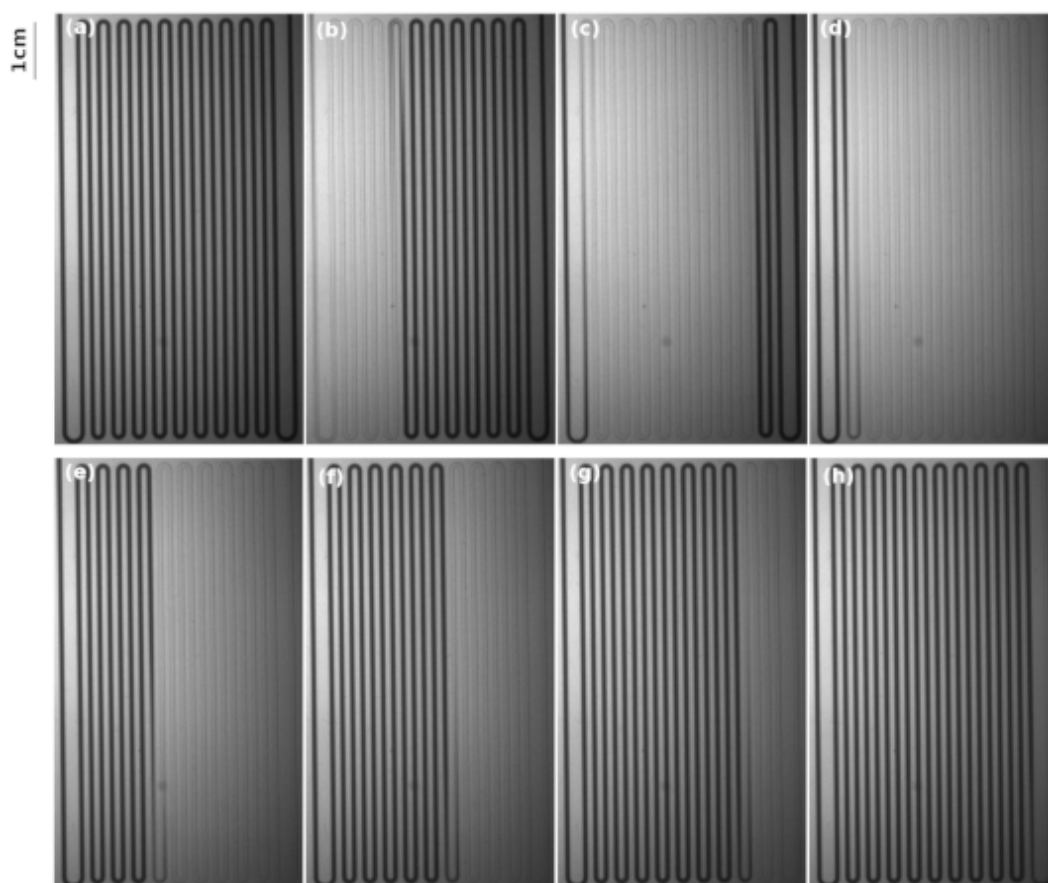
37. ábra. Edmund Optics 65-708 szűrő



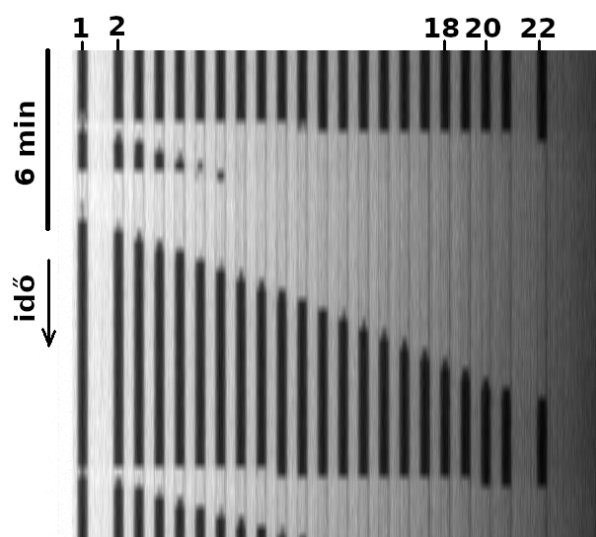
38. ábra. Áramlásos reaktorban kialakuló periodikus viselkedés a bromátion–szulfition reakcióban. A képeken a 19-20 csatornaszakasz látható. A képen a csatornák sötét színe a nagy pH-jú, a világos szín pedig a kis pH-jú állapotra utal. Az egyes felvételek között eltelt idő 20 s. Kísérleti paraméterek: $[\text{BrO}_3^-]_0 = 330 \text{ mM}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 60 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 5 \text{ mM}$, $v_0 = 52 \text{ mL/h}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$



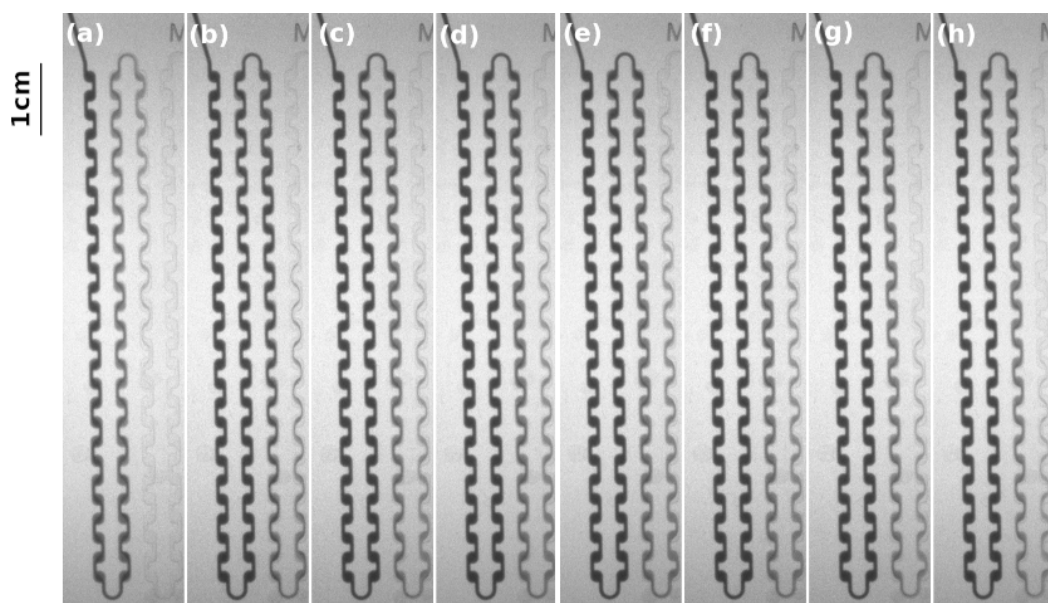
39. ábra. Kádreaktorban megfigyelhető autokatalitikus viselkedés a bromátion–szulfition reakcióban. Kísérleti paraméterek: $[\text{BrO}_3^-]_0 = 30 \text{ mM}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 60 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 8 \text{ mM}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$



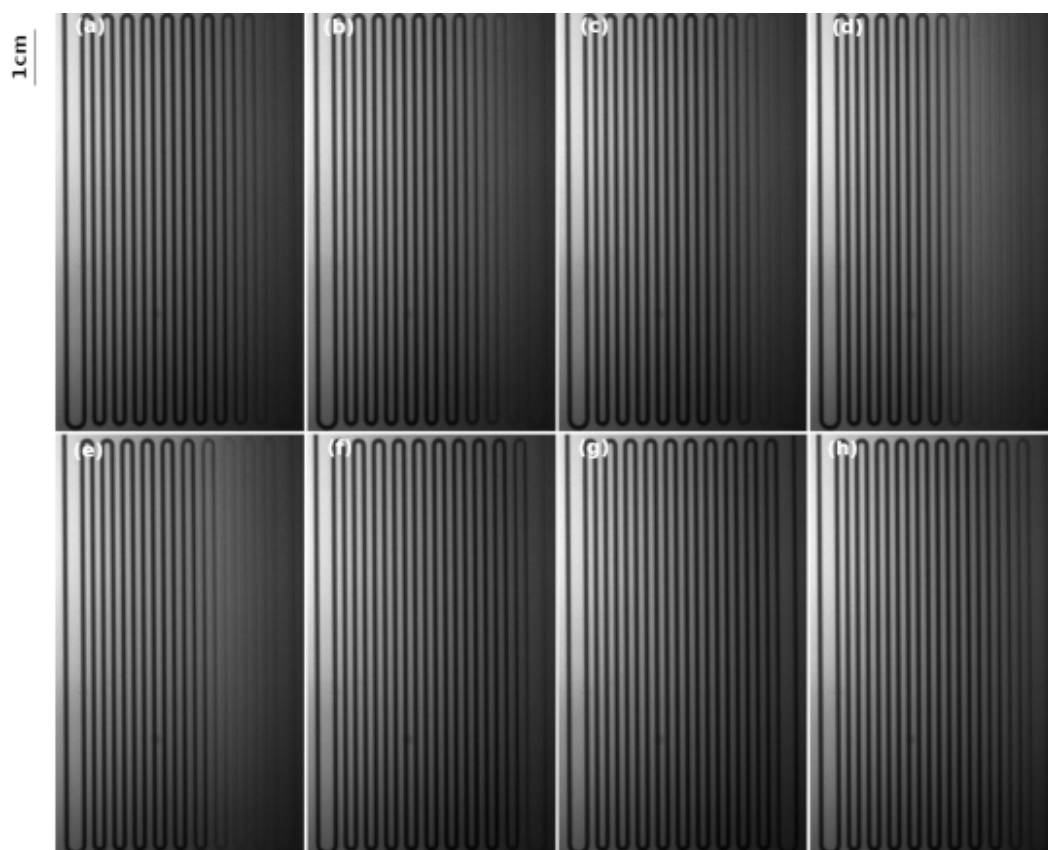
40. ábra. Áramlásos reaktorban kialakuló periodikus viselkedés a bromátion–szulfition reakcióban. A képen a csatornák sötét színe a nagy pH-jú, a világos szín pedig a kis pH-jú állapotra utal. Az egyes felvételek között eltelt idő 20 s (a-d) illetve 40 s (e-h). Kísérleti paraméterek: $[\text{BrO}_3^-]_0 = 30 \text{ mM}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 60 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 8 \text{ mM}$, $v_0 = 64 \text{ mL/h}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$



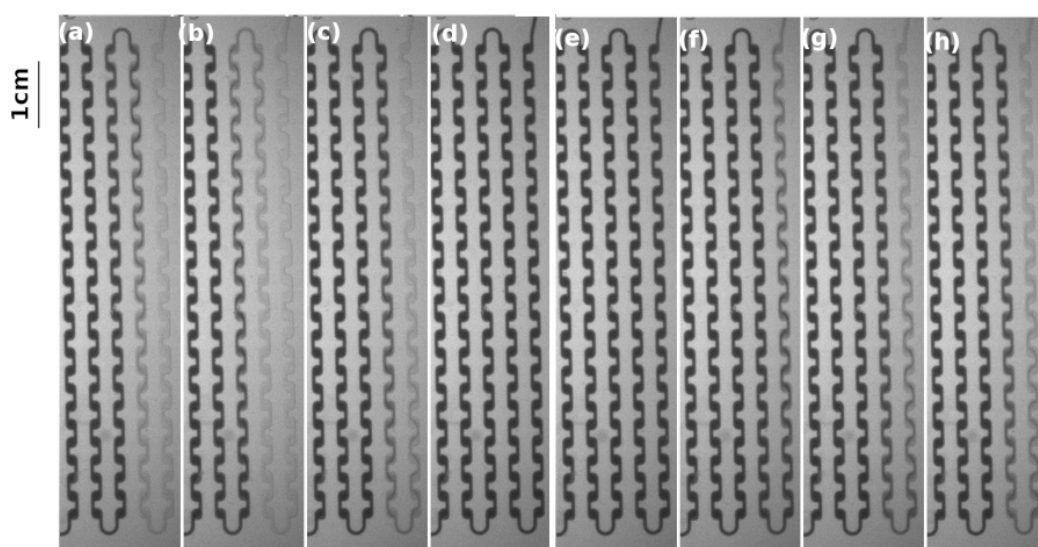
41. ábra. Az áramlásos reaktorban kialakuló viselkedés tér-idő ábrája a bromátion–szulfítion reakcióban. A térbeli metszet a csatornák közepén készült. Kísérleti paraméterek: $[\text{BrO}_3^-]_0 = 30 \text{ mM}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 60 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 8 \text{ mM}$, $v_0 = 64 \text{ mL/h}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$



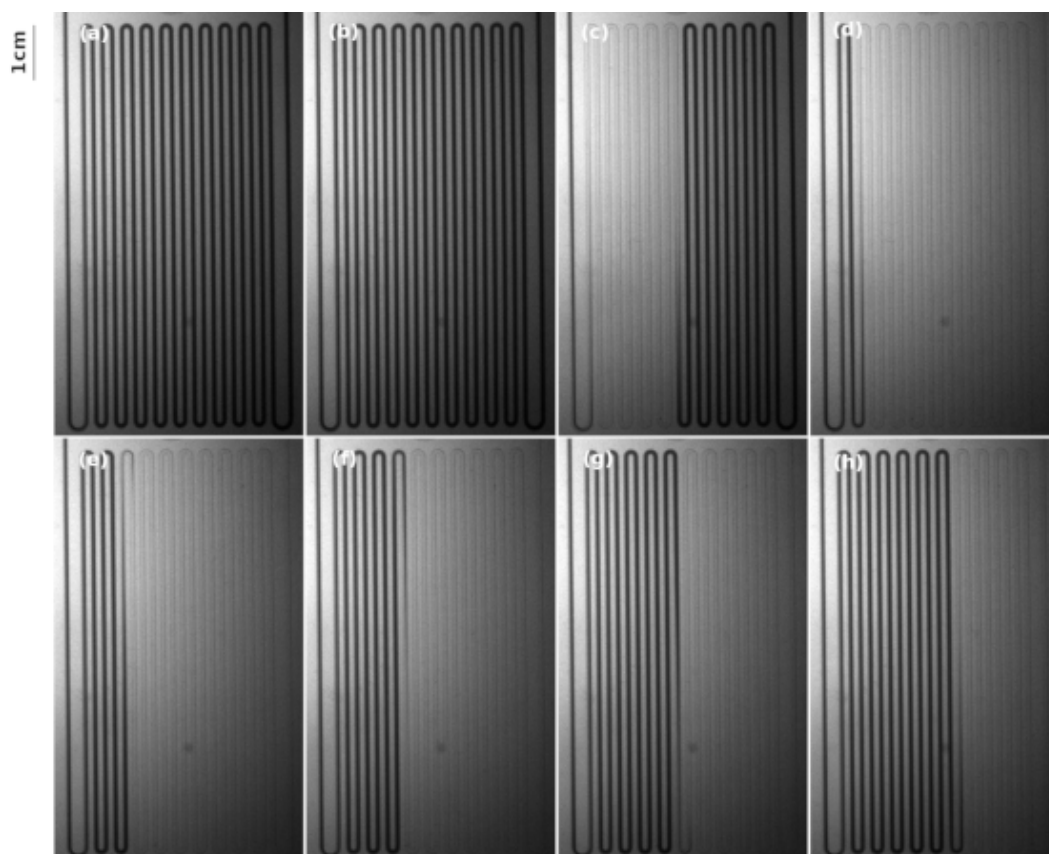
42. ábra. Áramlásos reaktorban kialakuló periodikus viselkedés a bromátion–szulfition reakcióban. A képen a csatornák sötét színe a nagy pH-jú, a világos szín pedig a kis pH-jú állapotokra utal. Az egyes felvételek között eltelt idő 40 s. Kísérleti paraméterek: $[\text{BrO}_3^-]_0 = 330 \text{ mM}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 60 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 5,0 \text{ mM}$, $v_0 = 32 \text{ mL/h}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$



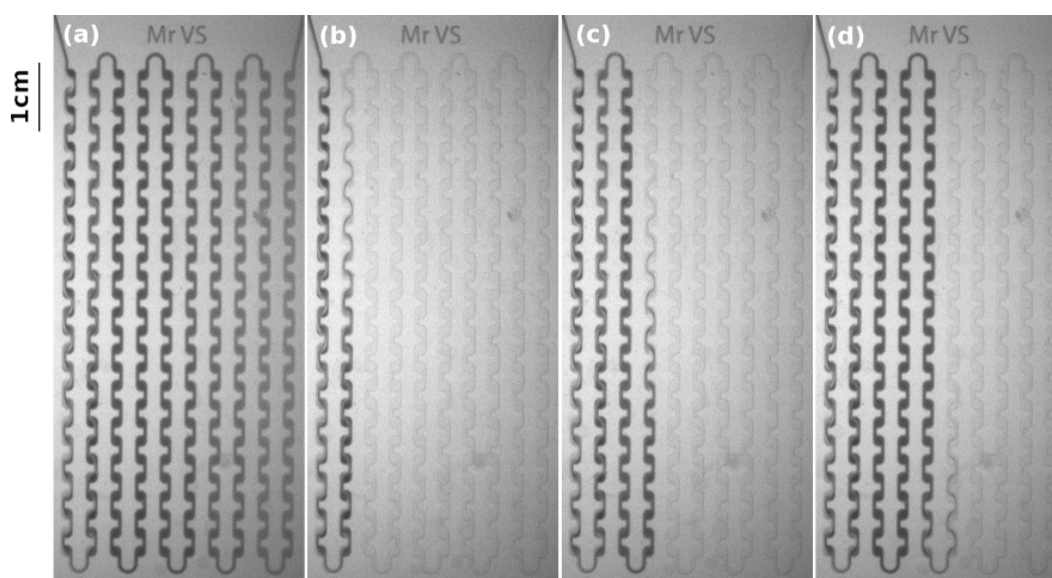
43. ábra. Áramlásos reaktorban kialakuló periodikus viselkedés a jodátion–szulfition reakcióban. A képen a csatornák sötét színe a nagy pH-jú, a világos szín pedig a kis pH-jú állapotra utal. Az egyes felvételek között eltelt idő 20 s. Kísérleti paraméterek: $[\text{IO}_3^-]_0 = 15 \text{ mM}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 60 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 20 \text{ mM}$, $v_0 = 140 \text{ mL/h}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$



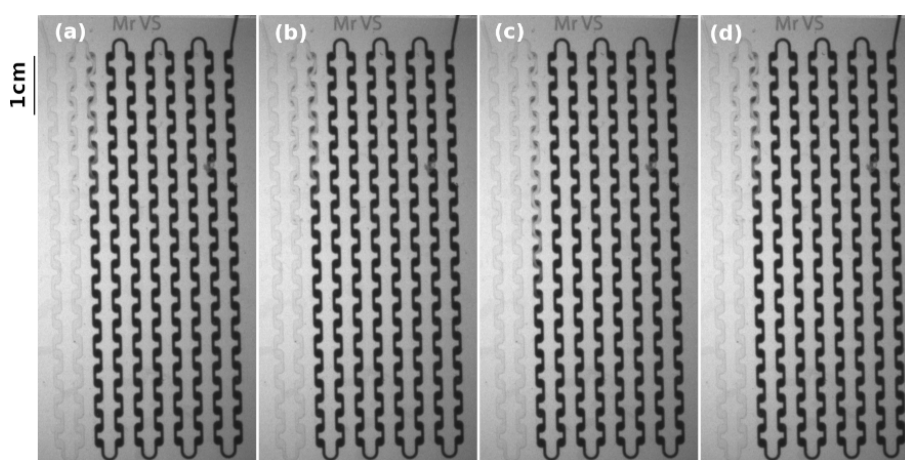
44. ábra. Áramlásos reaktorban kialakuló periodikus viselkedés a jodátion–szulfition reakcióban. A képen a csatornák sötét színe a nagy pH-jú, a világos szín pedig a kis pH-jú állapotra utal. Az egyes felvételek között eltelt idő 40 s. Kísérleti paraméterek: $[\text{IO}_3^-]_0 = 15 \text{ mM}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 60 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = \text{XX mM}$, $v_0 = 108 \text{ mL/h}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$



45. ábra. Áramlásos reaktorban kialakuló periodikus viselkedés a klorition-tetrationátion reakcióban. A képen a csatornák sötét színe a nagy pH-jú, a világos szín pedig a kis pH-jú állapotra utal. Az egyes felvételek között eltelt idő 20 s. Kísérleti paraméterek: $[\text{ClO}_2^-]_0 = 19 \text{ mM}$, $[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_0 = 5 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,6 \text{ mM}$, $v_0 = 96 \text{ mL/h}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$



46. ábra. Áramlásos reaktorban kialakuló periodikus viselkedés a klorion-tetrationátion reakcióban. A képen a csatornák sötét színe a nagy pH-jú, a világos szín pedig a kis pH-jú állapotra utal. Az egyes felvételek között eltelt idő 40 s. Kísérleti paraméterek: $[\text{ClO}_2^-]_0 = 19 \text{ mM}$, $[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_0 = 5 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = \text{mM}$, $v_0 = 112 \text{ mL/h}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$



47. ábra. Áramlásos reaktorban kialakuló periodikus viselkedés a formaldehid-szulfition reakcióban (cikcakkos reaktor). A képen a csatornák sötét színe a nagy pH-jú, a világos szín pedig a kis pH-jú állapotra utal. Az egyes felvételek között eltelt idő 40 s. Kísérleti paraméterek: $[\text{CH}_2\text{O}]_0 = 0,4 \text{ mM}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0,01 \text{ mM}$, $[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}]_0 = 0,05 \text{ mM}$, $v_0 = 400 \text{ mL/h}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$